

Universidade do Minho  
Escola de Ciências

Sérgio Firmino Soares Mendes

Efeito do tamanho de grão e  
concentração de cerâmico em compósitos de  
Poli (Fluoreto de Vinilideno) / cerâmico



Universidade do Minho  
Escola de Ciências

Sérgio Firmino Soares Mendes

Efeito do tamanho de grão e  
concentração de cerâmico em compósitos de  
Poli (Fluoreto de Vinilideno) / cerâmico

Tese de Doutoramento  
Ciências

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor Doutor Senentxu Lancerós-Méndez

À minha avó Custódia e ao meu pai Firmino

## Agradecimentos

Ao Professor Doutor Senentxu por todo o apoio dado ao longo destes onze anos e pela sua generosidade e amizade incondicional.

Ao Carlos, Paulo, Marco e Vítor, pela amizade e pela ajuda nos trabalhos mais exigentes, nos momentos mais conturbados.

À Professora Doutora Manuela e à Doutora Carolina pela ajuda na construção do novo modelo teórico de HNS e à Sofia pela formatação da tese.

A todos os meus colegas do grupo *Electroactive Smart Materials Research Group* pelos bons momentos.

À FCT pelo apoio financeiro afecto à bolsa de doutoramento com referência: SFRH / BD / 22506 / 2005.

Aos meus amigos Berto, Manel, Sayonara, Sónia e Ângela pela amizade sincera e pelo incentivo para acabar tudo aquilo que devo escrever.

Ao meu pai Firmino, à minha irmã Catarina e ao tio Joaquim pelo apoio familiar.

À minha filha, pelo carinho, compreensão e companhia ao longo destes quinze anos felizes.

À Manela, por todo o carinho na revisão da tese e por todo o amor.

À minha avó e à sua memória dentro de mim, por ter sido responsável por parte da minha formação académica e por ser a força que permanece quando tudo parece extinguir-se.

## Resumo

Neste trabalho, utilizaram-se compósitos de poli (fluoreto de vinilideno)/ Titanato Zirconato de Chumbo (PVDF/PZT) e poli (fluoreto de vinilideno)/ Titanato de Bário (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>), com fracção volumétrica  $x$  e conectividade (0–3). Os tamanhos médios das partículas de PZT foram de 0,84, 1,68, e 2,35  $\mu\text{m}$ , enquanto para o BaTiO<sub>3</sub> foram de 10 e 500 nm. A percentagem volúmica de PZT, para os filmes compósitos de PVDF/PZT, foi de 10, 20, 30 e 40 % e de 5 e 10 % em BaTiO<sub>3</sub>, para compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, na fase apolar  $\alpha$ -PVDF.

Efectuou-se Análise de Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV), constatando-se que o aumento da percentagem cerâmica leva à formação de agregados e à diminuição das esferulites. Ambas as fases cristalinas apresentam maior formação de agregados para percentagens superiores a 20 % de PZT. Para tamanhos menores, verificou-se que a dispersão cerâmica na matriz polimérica é melhorada sem alteração das esferulites. A inclusão de PZT, com tamanhos de partícula mencionados, não altera significativamente a fase de cristalização do polímero. A fracção cristalina diminui, no entanto, com o aumento da percentagem cerâmica, sendo que a temperatura de fusão não é significativamente alterada. Para maior tamanho de partícula cerâmica, aumenta a temperatura inicial de degradação dos compósitos, sendo independente da concentração do mesmo. Através dos Ensaio Dieléctricos (ED), verificou-se um aumento da constante dieléctrica com o aumento da concentração do cerâmico, sendo significativamente menor a variação da constante dieléctrica para as contribuições do tamanho de partícula e da fase do polímero. Foi igualmente verificada a existência das seguintes relaxações: relaxação  $\beta$ , cerca dos  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , associada à transição vítrea e relaxação  $\alpha$ , depois dos  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , relacionada com a componente cristalina, sendo que ambos os processos de relaxação são afectados pelo conteúdo e tamanho das partículas, tal como a condutividade típica do PVDF. Verificou-se que o módulo de Young aumenta para compósitos com maior percentagem de cerâmico e para maior tamanho de grão. Na análise ED, verificou-se a existência da relaxação de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Repetiram-se as análises, efectuadas para os compósitos de PVDF/PZT, nos compósitos PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, e verificou-se não existirem diferenças estruturais, moleculares, térmicas, mecânicas e dieléctricas significativas, quando comparados com os do primeiro, exceptuando uma maior nucleação da fase electroactiva do polímero para os tamanhos de grão mais pequenos.

## Abstract

In this work, poly (vinylidene fluoride)/Lead Zirconate Titanate (PVDF/PZT) and poly (vinylidene fluoride)/Barium Titanate (PVDF/BaTiO<sub>3</sub>) composites of volumetric fractions  $x$  and (0–3) type connectivity were prepared. PZT powder of crystallite medium size of 0,84, 1,68, and 2,35  $\mu\text{m}$ , and BaTiO<sub>3</sub> powder of crystallite medium size of 10 and 500 nm, in different amounts of PZT (10, 20, 30, and 40 %), and BaTiO<sub>3</sub> (5 and 10%), were mixed with the polymeric matrix. The crystalline phase of the polymeric matrix was the nonpolar  $\alpha$ -phase.

A Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis was carried out and it was verified that the ceramic percentage increase leads to the formation of aggregates and spherulites decrease. Both crystalline phases present a greater aggregate formation for percentages higher than 20 percent of PZT. For smaller sizes, it was verified that the ceramic dispersion is improved, without spherulites alteration. For PZT with mentioned sizes it was verified that the chemical structure of the polymer's crystallization phase was not affected. The crystalline fraction of the polymer is smaller for a higher percentage of the ceramic, although the fusion temperature is not significantly altered. For higher sizes of ceramic particles is verified a growth of the initial degradation temperature of the composites, being independent to the content of the same composites. Through Dielectric Analysis (DE) it was verified a growth in the dielectric constant with a higher content of the ceramic particles, being the variation of the same constant significantly lower for the contributions of the composite respective size and phase. It was verified the existence of the following relaxations:  $\beta$ , around  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , associated to the glass transition, and  $\alpha$  relaxation above  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , related to the crystalline component, being both relaxation processes affected by the content and medium size of the particles, and also by the conductivity of the pure PVDF. It was verified that the Young's module increases for composites with an increasing ceramic medium size and percentage. With ED analysis it was verified the existence of the Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) relaxation. Several analyses were carried out for the composites of PVDF/BaTiO<sub>3</sub> and they revealed no significant structural, molecular, thermal, mechanical, and dielectric differences when compared with those of PVDF/PZT, except a higher nucleation of the electroactive phase for the polymers of smaller grain sizes.

## Índice Geral

Declaração .....	ii
Agradecimentos .....	iv
Resumo .....	v
Abstract .....	vi
Índice Geral .....	vii
Índice Ilustrações.....	x
Índice Tabelas.....	xiii
Lista de Símbolos .....	xiv
Lista de abreviações .....	xv
<b>1 CAPÍTULO 1.....</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUÇÃO .....	2
1.2 OBJECTIVOS .....	4
1.3 ESBOÇO DA TESE .....	5
1.4 MATERIAIS ELECTROACTIVOS.....	7
1.5 MATERIAIS COMPÓSITOS .....	11
1.5.1 Conectividade .....	11
1.5.2 Materiais compósitos de PVDF/PZT e PVDF/BaTiO <sub>3</sub> .....	11
1.5.3 Característica dos materiais utilizados para a elaboração dos compósitos.....	13
1.6 COMPÓSITOS PVDF/PZT E PVDF/BaTiO <sub>3</sub> – ESTADO DA ARTE .....	19
1.7 REFERÊNCIAS .....	23
<b>2 CAPÍTULO 2.....</b>	<b>27</b>
2.1 INTRODUÇÃO .....	28
2.2 EXPERIMENTAL.....	29
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
2.3.1 Morfologia .....	31
2.3.2 Fase polimérica.....	33
2.3.3 Características mecânicas .....	35
2.3.4 Comportamento mecânico e grau de cristalinidade .....	38
2.3.5 Comportamento dieléctrico .....	40
2.4 CONCLUSÕES.....	41
2.5 REFERÊNCIAS .....	42
<b>3 CAPÍTULO 3.....</b>	<b>45</b>

3.1	INTRODUÇÃO .....	46
3.2	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS .....	48
3.3	EXPERIMENTAL.....	49
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	49
3.4.1	Cinética da degradação .....	52
3.4.2	Mecanismos da degradação.....	55
3.5	CONCLUSÃO DO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO .....	56
3.6	REFERÊNCIAS .....	57
4	CAPÍTULO 4.....	61
4.1	INTRODUÇÃO .....	62
4.2	TEORIA.....	64
4.3	DETALHES EXPERIMENTAIS .....	66
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	67
4.4.1	Microestrutura .....	67
4.4.2	Resposta dielétrica.....	68
4.4.3	Resposta dinâmica-mecânica .....	76
4.5	CONCLUSÕES .....	79
4.6	REFERÊNCIAS .....	80
5	CAPÍTULO 5.....	83
5.1	INTRODUÇÃO .....	84
5.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	86
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	86
5.3.1	Variações microestruturais .....	86
5.3.2	Resposta dielétrica geral.....	88
5.3.3	Relaxação $\alpha_a$ a baixa temperatura .....	91
5.3.4	Relaxação $\alpha_a$ a alta temperatura .....	95
5.3.5	Resposta dielétrica a alta temperatura .....	96
5.4	CONCLUSÕES .....	104
5.5	REFERÊNCIAS .....	105
6	CAPÍTULO 6.....	109
6.1	INTRODUÇÃO .....	110
6.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	111
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	112
6.3.1	Comportamento térmico .....	117



6.3.2	Resposta mecânica .....	122
6.3.3	Comportamento dieléctrico .....	123
6.4	Conclusões.....	127
6.5	REFERÊNCIAS.....	128
7	CAPÍTULO 7.....	131
7.1	CONCLUSÕES.....	131
7.2	TRABALHO A DESENVOLVER NUMA INVESTIGAÇÃO FUTURA .....	133

## Índice Ilustrações

Ilustração 1.1 - Ilustração do efeito piezoelétrico directo e inverso [13].....	7
Ilustração 1.2 - Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica para um dado cristal [15] .....	9
Ilustração 1.3 - Conectividade 1-3 e 0-3 numa representação cúbica [25].....	11
Ilustração 1.4 - Célula unitária do tipo perovskita do PZT, onde a fase romboédrica e tetragonal, em baixo, podem coexistir [37].....	13
Ilustração 1.5 - Diagrama de fase para a solução sólida de $\text{PbTiO}_3$ e $\text{PbZrO}_3$ [17] .....	14
Ilustração 1.6 - A constante dielétrica e factor de acoplamento electromecânico em função da composição molar de Titânio e Zircónio .....	14
Ilustração 1.7 - Célula unitária perovskita do tipo $\text{ABO}_3$ , no exemplo do $\text{BaTiO}_3$ , é apresentada com os átomos de Bário nos cantos, os de Oxigénio no centro, e os de Titânio no centro da célula. Pode observar-se a polarização “alta” (a) e “baixa” (b), sendo que a polarização espontânea $P_s$ é revelada concomitantemente com o campo eléctrico E [17] .....	15
Ilustração 1.8 – Conformações $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e $\delta$ do PVDF .....	16
Ilustração 1.9 - Interconversão da fase cristalina $\alpha$ em fase $\beta$ .....	17
Ilustração 2.1 - Imagens MEV da superfície dos compósitos de $\alpha$ -PVDF/PZT com: a)10% de PZT, $\phi=0,84\mu\text{m}$ ; b) 40% de PZT, $\phi=0,84\mu\text{m}$ ; c) 10% de PZT, $\phi=2,35\mu\text{m}$ ; d) 40% de PZT, $\phi=2,35\mu\text{m}$ .....	32
Ilustração 2.2 - – Imagens MEV da superfície dos compósitos de $\beta$ -PVDF/PZT com: a)10% de PZT, $\phi=0,84\mu\text{m}$ ; b)40% de PZT, $\phi=0,84\mu\text{m}$ ; c)10% de PZT, $\phi=2,35\mu\text{m}$ ; d)40% de PZT, $\phi=2,35\mu\text{m}$ .....	33
Ilustração 2.3 - Espectro de EIVTF para $\alpha$ -PVDF/PZT para partículas com diâmetro: a) $\phi=1,68\mu\text{m}$ e $\phi=2,35\mu\text{m}$ .....	34
Ilustração 2.4 - Espectro de EIVTF para $\beta$ -PVDF/PZT para partículas com diâmetro de $1,68\mu\text{m}$ .....	34
Ilustração 2.5 - a) Curva de tensão-deformação (a $80^\circ\text{C}$ ) em função da fracção volúmica de PZT para $\alpha$ -PVDF puro e $\alpha$ -PVDF/PZT com tamanho médio de grão igual a $0,84\mu\text{m}$ ; b) Imagem MEV da superfície duma amostra de $\alpha$ -PVDF/PZT com 10% de material cerâmico e estirada a $80^\circ\text{C}$ e com uma deformação de 65% .....	35
Ilustração 2.6- Variação de $E'$ com a frequência para as amostras compósitas de $\alpha$ -PVDF/PZT a) $\phi=0,84\mu\text{m}$ ; b) $\phi=2,35\mu\text{m}$ . Os ensaios foram efectuados à temperatura ambiente e à frequência de 1 Hz.....	37
Ilustração 2.7 - Termogramas CDV para as amostras compósitas com diferentes quantidades de PZT: a) $\alpha$ -PVDF/PZT com $\phi=1,68\mu\text{m}$ ; b) $\beta$ -PVDF/PZT com $\phi=0,84\mu\text{m}$ .....	38
Ilustração 2.8 - Variação de $\epsilon'$ com o $\log(v)$ para as amostras de PVDF/PZT com diferentes fracções volúmicas de partículas cerâmicas: a) $\alpha$ -PVDF/PZT e $\phi=1,68\mu\text{m}$ e b) $\beta$ -PVDF/PZT com $\phi=0,84\mu\text{m}$ .....	40
Ilustração 3.1 - a) Resultados da ATG para o $\alpha$ -PVDF, e compósitos de $\alpha$ -PVDF/PZT, obtidos a $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ para um tamanho de grão de $0,2\mu\text{m}$ ; b) Resultados ATG para 10% de cerâmico e para diferentes tamanhos de partículas .....	50
Ilustração 3.2 - ATG para 5% de PZT, $\phi=0,2\mu\text{m}$ , com diferentes taxas de aquecimento .....	52
Ilustração 3.3 - Gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus temperatura recíproca, durante os vários níveis de conversão do PVDF/PZT .....	53
Ilustração 3.4 - Gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus temperatura recíproca durante a degradação dos vários níveis de conversão do PVDF/PZT: a) Eact para o 1º passo e b) Eact para o 2º passo.....	54

Ilustração 3.5 - Evolução do resíduo do compósito PVDF/PZT com diferentes tamanhos e percentagens de cerâmico .....	55
Ilustração 3.6 - Mecanismos de degradação do PVDF .....	55
Ilustração 4.1 - Imagens MEV de a) $\alpha$ -PVDF; b) $\beta$ -PVDF; c) PZT/PVDF ( $\alpha$ -PVDF com 10% de PZT e $\phi=0,84\mu\text{m}$ ); d) PZT/PVDF ( $\beta$ -PVDF com 40% de PZT e $\phi=2,35\mu\text{m}$ ).....	68
Ilustração 4.2 - $\epsilon'$ e $\tan(\delta)$ versus temperatura para o $\alpha$ -PVDF/PZT com 40% de partículas de PZT e com tamanho de $0,84\mu\text{m}$ , medido a várias frequências entre 100Hz e 100kHz .....	69
Ilustração 4.3 - a) Constante dieléctrica para altas temperaturas em função da frequência para o $\alpha$ -PVDF com 40% de PZT e tamanho médio de $0,84\mu\text{m}$ ; b) Gráfico log-log da condutividade em função da frequência para o $\alpha$ -PVDF com 40% de PZT e tamanho médio de $0,84\mu\text{m}$ .....	72
Ilustração 4.4 - Parâmetros de ajuste n a) e A b) em função da temperatura.....	72
Ilustração 4.5 - Ajuste da condutividade para a) compósitos de $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi=0,84\mu\text{m}$ e 40% em PZT) e b) $\alpha$ -PVDF puro .....	73
Ilustração 4.6 - Variação de $\epsilon'$ com $v$ para as amostras com diferentes fracções volúmicas de partículas cerâmicas: a) $\beta$ -PVDF/PZT com $\phi=0,84\mu\text{m}$ ; b) $\beta$ -PVDF/PZT com $\phi=2,35\mu\text{m}$ .....	74
Ilustração 4.7 - Variação de $\epsilon'$ em função da concentração de PZT e tamanho de partícula da matriz de a) $\alpha$ -PVDF e b) $\beta$ -PVDF. Os pontos são os resultados experimentais e todos os ajustes foram realizados à temperatura ambiente e a 1kHz. Triângulos: tamanho de grão igual a $0,84\mu\text{m}$ ; círculos: tamanho de grão igual a $1,68\mu\text{m}$ ; quadrados: tamanho de grão igual a $2,35\mu\text{m}$ .....	75
Ilustração 4.8 - Espectro da ADM (modulo de restituição e coeficiente de perda) para o $\alpha$ -PVDF e para as amostras compósitas de $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi = 0.84\mu\text{m}$ e 40% PZT). Os resultados foram efectuados a $2^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e com uma frequência de 1 Hz.....	76
Ilustração 4.9 - Variação de $E'$ com a frequência para a amostras compósita de $\alpha$ -PVDF/PZT a) $\phi=0,84\mu\text{m}$ e b) $\phi=2,35\mu\text{m}$ . Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente com frequência de 1Hz. ....	78
Ilustração 5.1 - Microestrutura das amostras de PVDF: a) $\alpha$ -PVDF, b) $\beta$ -PVDF, c) $\alpha$ -PVDF/PZT (40% PZT, $\phi=0.84\mu\text{m}$ ) e d) $\beta$ -PVDF/PZT (40% PZT, $\phi=1.68\mu\text{m}$ ). Inserção: e) secção recortada $\beta$ -PVDF/PZT 40% (d) .....	87
Ilustração 5.2 - Permittividade relativa e factor de dissipação em função da temperatura e da frequência para: $\alpha$ -PVDF a), c) e e); 40% PZT em $\alpha$ -PVDF ( $\phi=1,68\mu\text{m}$ ) b), d) e f). Note a mudança da magnitude da escala do gráfico a) ao b). e) e f) apresentam o factor de dissipação para ambas as relaxações $\alpha_a$ e $\alpha_c$ .....	89
Ilustração 5.3 - Permittividade e perda dieléctrica em função da temperatura e da frequência para o $\beta$ -PVDF a) e c) e $\beta$ -PVDF com 40% de inclusões de PZT e tamanho médio de $1,68\mu\text{m}$ b) e d). e) e f) factor de dissipação para as relaxações $\alpha_a$ e $\alpha_c$ .....	90
Ilustração 5.4 - Evolução de $\epsilon'$ em função da concentração das inclusões com diferentes tamanhos de $\alpha$ -PVDF/PZT a) e $\beta$ -PVDF/PZT b) compósitos. Os pontos são resultados experimentais à temperatura ambiente e a 1kHz.....	91
Ilustração 5.5 - Regressão de VFT para a relaxação $\beta$ das amostras compósitas de $\alpha$ -PVDF com vários conteúdos de PZT ( $\phi=1.68\mu\text{m}$ ). ....	92
Ilustração 5.6 - Evolução dos parâmetros de fragilidade de VFT para a relaxação $\beta$ do compósito de $\alpha$ -PVDF/ PZT com tamanho médio de grão igual a $1.68\mu\text{m}$ : a) $E_{VFT}$ e m; b) $T_0$ e $T_g$ .....	94
Ilustração 5.7 - Evolução dos parâmetros de ajuste de VFT da relaxação $\beta$ para compósitos de $\alpha$ -PVDF/PZT com 20% de partículas PZT e com diferentes tamanhos de grão: a) $E_{VFT}$ e m; b) $T_0$ e $T_g$ .....	94

Ilustração 5.8 - Constante dielétrica a altas temperaturas, em função da frequência, para a) $\alpha$ -PVDF e b) compósitos com 40% de $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi=1,68\mu\text{m}$ ). As linhas a cheio correspondem à equação de ajuste 5.3 .....	96
Ilustração 5.9 - Evolução dos parâmetros de ajuste em função da temperatura, de acordo com a equação 5.3 para os compósitos de $\alpha$ -PVDF/PZT em função da concentração de PZT para amostras com tamanho médio de grão igual a $1,68\mu\text{m}$ e em função do tamanho das partículas de PZT, com concentração de 20% PZT .....	98
Ilustração 5.10 - Condutividade em função da frequência para diferentes temperaturas para a matriz de $\alpha$ -PVDF a) e para os compósitos com 40% $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi=1,68\mu\text{m}$ ) b) .....	99
Ilustração 5.11 - Resultados para o ajuste da condutividade, para o modelo de Dyre, em função do inverso da temperatura: a) $\alpha$ -PVDF, b) $\beta$ -PVDF, c) 40% $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi=1,68\mu\text{m}$ ) e d) 40 % $\beta$ -PVDF/PZT, $\phi=1,68\mu\text{m}$ .....	101
Ilustração 5.12 - Evolução da energia de activação em função da frequência: a) $\alpha$ -PVDF/PZT com diferentes concentrações de partículas ( $\phi=1,68\mu\text{m}$ ), b) $\alpha$ -PVDF/PZT com o mesmo conteúdo cerâmico (20%), c) $\beta$ -PVDF/PZT com diferentes concentrações de partículas ( $\phi=1,68\mu\text{m}$ ) e d) $\alpha$ -PVDF/PZT com o mesmo conteúdo cerâmico (20%) .....	102
Ilustração 5.13 - Gráficos normalizados de $M''/M_{\text{max}}''$ versus $\log(\omega\omega_{\text{max}})$ para $\alpha$ -PVDF a); 40% PZT $\alpha$ -PVDF/PZT compósitos com $\phi=1,68\mu\text{m}$ b) .....	104
Ilustração 6.1 - a) Imagem MEV dos compósitos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ com 10% de concentração de cerâmico e 500nm de tamanho de grão. b) Imagem de retroespalhamento correspondente .....	113
Ilustração 6.2 - espectro EIVTF para as amostras de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ com diferentes conteúdos de cerâmico e para tamanhos médios de a) 10nm e b) 500nm .....	114
Ilustração 6.3 - Espectro EIVTF para os compósitos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ e para o polímero puro (inserção) na região O – H .....	116
Ilustração 6.4 - Curvas de CDV para os compósitos de $\text{BaTiO}_3$ /PVDF e PVDF puro .....	118
Ilustração 6.5 - Resultados termogravimétricos para a) Amostras de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ com diferentes conteúdos de cerâmico $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e b) Compósitos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ com 5% de $\text{BaTiO}_3$ obtidos a diferentes taxas de aquecimento .....	119
Ilustração 6.6 - Gráficos Ozawa-Flynn-Wall para o compósito PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ com 5% de inclusões cerâmicas: a) $\phi=10\text{nm}$ e b) $\phi=500\text{nm}$ tamanhos de grão .....	120
Ilustração 6.7 - Energias de activação para o polímero PVDF e compósito PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ em função da taxa de conversão para amostras com 5% de material cerâmico e diferentes tamanhos de grão ....	121
Ilustração 6.8 - a) Evolução do módulo de restituição para o PVDF e compósitos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ ; b) $E'$ a 1Hz em função do conteúdo de cerâmico para diferentes tamanhos de partículas; c) Evolução do factor de dissipação mecânica para o PVDF e compósitos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ .....	122
Ilustração 6.9 - Variação de $\epsilon'$ ; a) e $\tan \delta$ ; c) em função do logaritmo da frequência para o PVDF e amostras de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ ; b) resultados da regressão para os modelos de BSP e de Furukawa para a permitividade dielétrica; d) representa a condutividade em função da frequência num gráfico log-log .....	123

## Índice Tabelas

Tabela 2.1 - Valores dos diferentes parâmetros mecânicos dos compósitos de $\alpha$ -PVDF/PZT com diferentes quantidades de PZT e tamanho médio de grão de $0,86\ \mu\text{m}$ .....	37
Tabela 2.2 - Grau de cristalinidade dos compósitos de $\alpha$ -PVDF com diferentes quantidades e tamanhos de PZT. O grau de cristalinidade do $\alpha$ -PVDF é 45,5%.....	39
Tabela 3.1 - Temperaturas iniciais e energia de activação média, obtidas a partir dos dados da análise ATG .....	51
Tabela 4.1 - Parâmetros de Vogel-Fulcher-Tammann e de fragilidade para a relaxação $\beta$ do $\alpha$ -PVDF e para o compósito de $\alpha$ -PVDF/PZT com 40% de partículas cerâmicas e tamanho médio de $0,84\mu\text{m}$ ...	70
Tabela 4.2 - Parâmetros de ajuste a partir da equação 4.9 .....	72
Tabela 4.3 - Melhores resultados do ajuste para o modelo da condutividade, para o PVDF e para o compósito de $\alpha$ -PVDF/PZT, com $\phi=0,84\mu\text{m}$ e 40% de PZT .....	74
Tabela 4.4 - Valores atribuídos ao parâmetro de forma ajustado pelo modelo de Yamada .....	76
Tabela 5.1 - Parâmetros de regressão de VFT obtidos para a relaxação $\beta$ , para amostras de $\alpha$ -PVDF com várias quantidades de PZT e tamanho médio de grão igual a $1,68\mu\text{m}$ .....	93
Tabela 6.1 - Conteúdo de fase $\beta$ para as amostras compósitas de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$ com diferentes tamanhos e percentagens de grão de acordo com a equação 4.5 .....	115
Tabela 6.2 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade para os compósitos de PVDF e $\text{BaTiO}_3$ /PVDF	118

## Lista de Símbolos

$A_{\alpha}$	Absorvância da fase $\alpha$	$\nu$	Frequência
$A_{\beta}$	Absorvância da fase $\beta$	$w_{(t)}$	Peso da amostra
$E_c$	Campo coercivo	$\epsilon^*$	Permitividade complexa
$E_j$	Campo eléctrico	$\epsilon'$	Parte real da permitividade
$d_{ij}$	Coeficiente piezoeléctrico	$\alpha_a$	Relaxação na parte amorfa
$p_{ij}$	Coeficiente piroeléctrico		
$k_{ij}$	Constante de acoplamento electromecânico	$k_B$	Constante de Boltzman
$g_{ij}$	Constante de voltagem	$n$	Ordem da reacção
$S_{jk}$	Deformação resultante por unidade de comprimento		
$d$	Densidade	$\alpha_c$	Relaxação na parte cristalina
$\Delta H_c$	Entalpia de cristalização		
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão	$I^0$	Intensidade da radiação incidente
$\alpha$	Fase cristalina alfa	$K$	Coeficiente de absorção
$\beta$	Fase cristalina beta	$L$	Espessura da amostra
$\delta$	Fase cristalina delta	$C$	Concentração molar
$\gamma$	Fase cristalina gama		
$E'$	Módulo de Young	$E_{act}$	Energia de activação
$\epsilon_0$	Permitividade no vazio	$m$	Fragilidade do material
$M_w$	Peso molecular	$C_p$	Capacidade calorífica a pressão constante
$P_i$	Polarização induzida	$\omega$	Velocidade angular
$P_r$	Polarização remanescente	$F(\beta)$	Percentagem de fase $\beta$
$P$	Pressão	$R$	Constante dos gases ideais
$\chi_{ij}$	Susceptibilidade dieléctrica	$\epsilon''$	Parte imaginária da permitividade
$T$	Temperatura	$M''$	Módulo eléctrico imaginário
$T_c$	Temperatura de cristalização	$E_{VTF}$	Energia de Vogel-Fulcher-Tammann
$T_c$	Temperatura de Curie	$M^*$	Módulo eléctrico complexo
$T_f$	Temperatura de fusão	$M'$	Módulo eléctrico real
$T_g$	Temperatura transição vítrea	$\alpha$	Grau de conversão
$T_{jk}$	Tensão aplicada ao material		

## Lista de abreviações

ADTG – Análise Diferencial Termogravimétrica

ADM – Análise Dinâmica-Mecânica

ATG – Análise Termogravimétrica

CDV – Calorimetria Diferencial de Varrimento

DMA – Dimetil acetamida

DMF – *N,N*-dimetil formamida

ED – Ensaio Dielétricos

EIVFT – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FE – Ferroelétricos

MEV – Microscopia Electrónica de Varrimento

MPB – Morphotropic Phase Boundary

MWS – Maxwell-Wagner-Sillars

OFW – Ozawa-Flynn-Wall

PEA – Polímeros Electroactivos

PP – Polipropileno

PT – Titanato de Chumbo

PTCa – Titanato de Chumbo modificado com Cálcio

PVB – Poli (vinil butiral)

PVC – Policloreto de vinilo

PVDF – Poli (fluoreto de vinilideno)

P (VDF-TrFE) – Poli (fluoreto de vinilideno) – trifluoretileno

PVDF/PZT-NPs – Filmes nanocompósitos de poli (fluoreto de vinilideno) com Titanato Zirconato de Chumbo

PZT – Titanato Zirconato de Chumbo

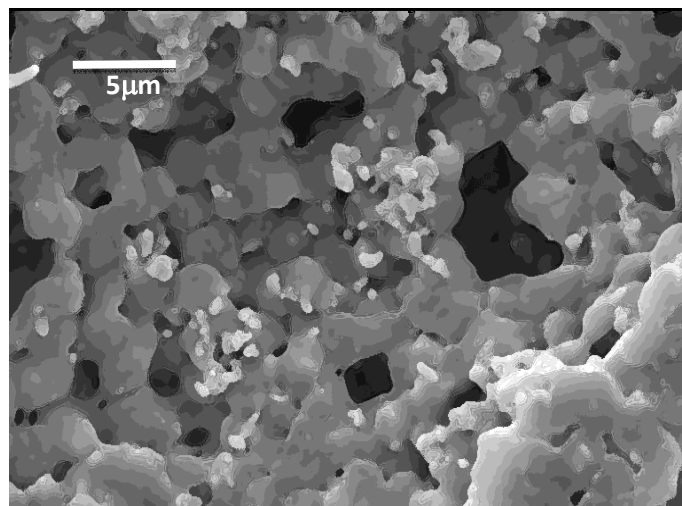
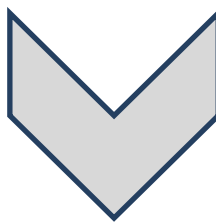
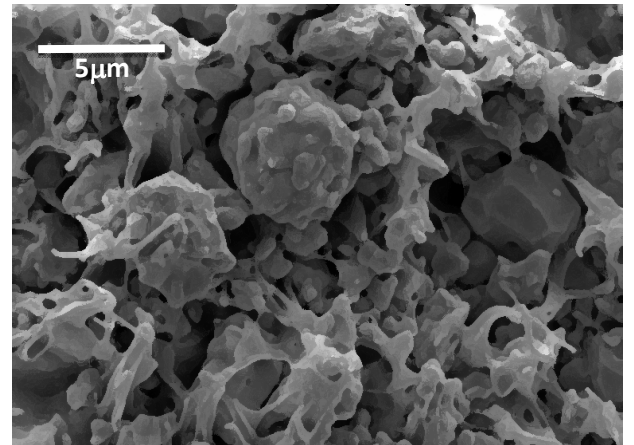
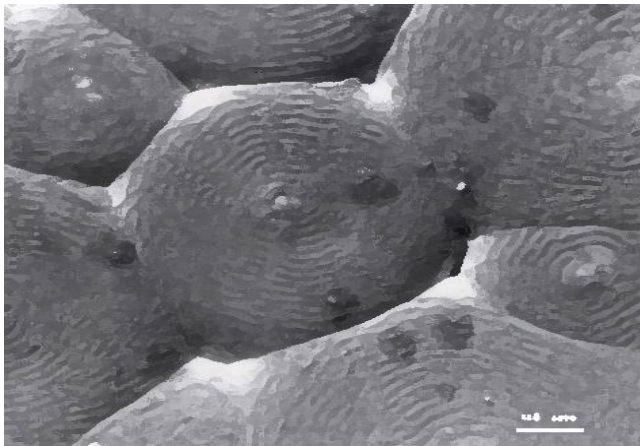
VFT – Vogel-Fulcher-Tammann





# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO E REVISÃO DO ESTADO DA ARTE



## 1.1 INTRODUÇÃO

Materiais inteligentes são aqueles que alteram significativamente as suas propriedades mecânicas, térmicas, electromagnéticas e ópticas, devido a estímulos externos. Por este facto, desde meados do século XX e até aos dias de hoje, os materiais inteligentes têm sido aplicados nas áreas mais variadas (aeronáutica, construção, electrónica, óptica e medicina) devido à boa reprodutibilidade e à estabilidade das respostas relativas às estimulações recebidas. As suas vantagens advêm da capacidade dos materiais inteligentes garantirem a sua integridade estrutural, para além de serem capazes de reagirem a estímulos, quer como actuadores, contra potenciais situações (como na atenuação de vibrações), ou como sensores, convertendo sinais mecânicos em eléctricos, através da sua intrínseca piezoelectricidade [1,2]. A origem das estruturas compósitas inteligentes nasce da necessidade de dotar uma determinada estrutura com funções adicionais, quer de uma forma passiva, suportando e transmitindo esforços, quer de uma forma activa, se adicionarmos sensores ou actuadores, passando a ser uma estrutura sensível [3]. Dentro dos materiais inteligentes salientam-se os polímeros electroactivos. Polímeros electroactivos são materiais que alteram a sua forma, tamanho, rigidez ou viscosidade, quando sujeitos a uma dada corrente eléctrica ou diferença de potencial [4]. Um dos maiores interesses dos polímeros compósitos electroactivos, reside no facto de ser possível produzir um material ajustado às aplicações desejadas, quer variando a arquitectura do empilhamento, a natureza das inclusões e das fibras e/ou o processo de fabricação. Deste modo, o material compósito obtido, ajustar-se-á melhor ao tipo de solicitações a que vai estar sujeito [3]. Os materiais inteligentes estão a ser introduzidos na biomedicina, com desenvolvimentos recentes ligados à bionanotecnologia e à síntese de materiais nanocompósitos para utilização cibernética, o que tem impulsionado o interesse da investigação e de investimentos internacionais em polímero electroactivos [4]. Exemplos paradigmáticos de aplicações de materiais compósitos inteligentes são solas de sapatos para a produção e armazenamento de energia eléctrica; sensores de chuva e de granizo para estações meteorológicas; sensores de fadiga e de tensão mecânica para implementação em estruturas de fisiologia animal, entre outros.

Os compósitos de matriz PVDF possuem excelente resistência à corrosão química, à oxidação, elevada resistência mecânica e dureza. As suas propriedades eléctricas tais como constante dieléctrica, coeficiente piezoeléctrico e piroeléctrico são superiores às da matriz polimérica, com a vantagem de possuir a sua flexibilidade, o que tem um impacto positivo nas mais variadas aplicações onde a resposta electroactiva é desejável [5]. Compósitos de PVDF e seus copolímeros, são excelentes candidatos para aplicações, como conversores de electroacústica e electromecânica, actuadores, memórias ferroeléctricas e sensores, entre muitas outras [6].

O Titanato de Zircónio e Chumbo (PZT) foi desenvolvido por Takagi et al. na década de 50 do século XX [7]. Tipicamente este material encontra aplicações como pastilhas, placas, anéis ou discos, para máquinas de solda por ultra-som, equipamentos de limpeza para medicina e odontologia, em turbinas de baixa e alta rotação, sensores de vibração, acelerómetros e transdutores ultra-sónicos [8].

Outro material conhecido pelas suas propriedades electroactivas é o Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), descoberto em 1942. Inicialmente, a sua principal aplicação estava relacionada com a transdução electromecânica [9]. Hoje em dia, este cerâmico tem múltiplas aplicações, tais como em actuadores, condensadores de elevada capacidade e sensores nas mais variadas funções, onde se destacam as propriedades ferroeléctricas e piezoeléctricas [9].

Pelo acima exposto, é importante definir os objectivos a que se propõe esta investigação, tendo por base as propriedades dieléctricas e mecânicas do polímero PVDF e dos cerâmicos PZT e  $\text{BaTiO}_3$ , com o intuito de estudar o efeito do reforço cerâmico na fase cristalina do PVDF, do tamanho e concentração das partículas cerâmicas na matriz polimérica na resposta eléctrica, térmica e mecânica dos compósitos baseados nestes materiais electroactivos.

## 1.2 OBJECTIVOS

O principal objectivo desta tese é realizar um estudo sistemático dos compósitos de PVDF/PZT (polímero PVDF com inclusões cerâmicas de PZT) relativamente aos efeitos da variação da fase cristalina polimérica, da influência do tamanho médio de grão cerâmico e da sua concentração nas propriedades dieléctricas, térmicas e mecânicas.

Realizar um estudo sistemático do efeito das cargas cerâmicas nas propriedades supra mencionadas. Para esse efeito, a matriz polimérica será processada na fase cristalina  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF, inserindo-se partículas de PZT na matriz, com tamanhos médios entre os 0,84  $\mu\text{m}$  e 2,35  $\mu\text{m}$  e em percentagens de volume cerâmico de PZT entre os 10 e os 40 %.

Processar compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> com partículas de tamanho médio de grão entre os 10 e os 500 nm, com o intuito de aferir a influência da inserção de partículas nanométricas na fase cristalina do PVDF, propriedades mecânicas e eléctricas do compósito.

### 1.3 ESBOÇO DA TESE

Inicialmente será realizada uma introdução geral a este trabalho de investigação, definindo-se os objectivos da tese e enunciando os conteúdos versados nos vários capítulos deste estudo. Em seguida, apresentam-se as principais características dos materiais electroactivos que serão âmbito deste estudo, com particular ênfase nas suas propriedades piezo-, piro- e ferroeléctricas. Posteriormente, efectua-se uma introdução teórica, relativamente aos materiais compósitos, explanando-se o estado da arte dos materiais e respectivas aplicações, particularizando-se nos estudos relativos aos compósitos de PVDF/PZT e PVDF/BaTiO<sub>3</sub>.

No capítulo 2 foram preparados filmes compósitos de PVDF com diferentes concentrações de PZT, para os vários tamanhos médios de partículas (0,84, 1,64 e 2,35  $\mu\text{m}$ ). A influência da fase cristalina da matriz polimérica, do tamanho médio de grão e concentração de carga cerâmica na microestrutura, propriedades mecânicas e dieléctricas dos compósitos serão analisadas, discutidas e correlacionadas com os parâmetros de processamento.

O capítulo 3 dedica-se ao estudo do efeito do tamanho e concentração das partículas cerâmicas nas propriedades térmicas e de degradação dos compósitos, especialmente na temperatura de degradação, a energia de activação e resíduo dos materiais compósitos.

As propriedades dieléctricas e mecânicas das amostras de PVDF/PZT processadas no capítulo 2 foram caracterizadas através da espectroscopia dieléctrica e análise dinâmica mecânica. A influência da matriz polimérica, do tamanho de grão e da concentração de cerâmico na resposta mecânica e dieléctrica serão analisadas, discutidas e correlacionadas com o processamento das mesmas. Modelos teóricos como o de Yamada e Maxwell-Garnett serão aplicados com o intuito de perceber a influência do reforço cerâmico e sua distribuição na resposta dieléctrica do material.

Medidas de espectroscopia dieléctrica para várias temperaturas num amplo intervalo de frequências foram realizados com o intuito de estudar a influência da inclusão das partículas poliméricas nos processos de relaxação dieléctrica e processos de condutividade da matriz polimérica.

No capítulo 6, amostras de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> foram processadas na fase cristalina  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF com diferentes concentrações de cerâmico e tamanho de partícula de 10 e 500 nm. A influência do tamanho de grão e concentração de BaTiO<sub>3</sub> no processo de cristalização e fase cristalina da matriz polimérica foi investigada. As propriedades dieléctricas, mecânicas e térmicas foram estudadas e correlacionadas com a resposta obtida para as amostras de PVDF/PZT.

Por último, no capítulo 7 são descritas as principais conclusões relativas ao estudo de compósitos de PVDF/PZT e PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, bem como o trabalho a desenvolver numa investigação futura.

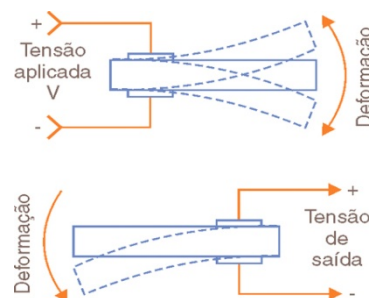
## 1.4 MATERIAIS ELECTROACTIVOS

Existem polímeros que possuem propriedades controláveis, tais como os polímeros electroactivos (PEA), sendo que este comportamento pode ser desencadeado por uma variedade de estímulos, designadamente através de mecanismos eléctricos, químicos, térmicos, ópticos e magnéticos. Enquanto alguns polímeros sustentam uma mudança definitiva, outros possuem respostas reversíveis, tais como o PVDF, cuja observação em 1969, permitiu descobrir actividade piezoeléctrica [4] e levou vários investigadores a examinarem outros sistemas poliméricos, dando origem ao aparecimento de outros materiais electroactivos.

Tipicamente, os PEA podem dividir-se em duas categorias principais baseadas nos mecanismos de activação: electrónica ou iónica. Os polímeros electrónicos (electrostrictivos, electroestáticos, piezoeléctricos e ferroeléctricos) requerem altos campos eléctricos para serem activados (maiores que  $150 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), sendo que, podem sustentar o deslocamento induzido sob acção de uma tensão eléctrica dc. Por outro lado, os polímeros electroactivos iónicos (géis, compósitos polímero-metal, polímeros condutores e nanotubos de carbono) requerem baixas tensões eléctricas de 1 a 5 V.

### Piezoelectricidade

A piezoelectricidade é a propriedade que alguns materiais possuem ao desenvolverem ou alterarem a sua polarização, quando submetidos a uma tensão mecânica [10]. Reciprocamente, a aplicação de um campo eléctrico, num material piezoeléctrico, resulta numa deformação mecânica que é comumente designada por efeito piezoeléctrico inverso [11]. A ilustração 1.1 ilustra o efeito piezoeléctrico directo e inverso.



**Ilustração 1.1 - Ilustração do efeito piezoeléctrico directo e inverso [13]**

A aplicação de uma tensão mecânica numa dada direcção de um cristal pode resultar numa variação da polarização numa direcção diferente, ou seja, as relações gerais entre as várias grandezas envolvidas na piezoelectricidade são tensoriais. Segundo a formulação mais comum, a polarização induzida e a deformação por unidade de comprimento podem determinar-se através da tensão e do campo eléctrico aplicado na amostra piezoeléctrica [12]:

$$P_i = d_{ijk}T_{jk} + \varepsilon_0\chi_{ij}E_j \quad (\text{equação 1.1})$$

$$S_{jk} = s_{jkl}T_{il} + d_{ijk}E_i \quad (\text{equação 1.2})$$

onde:

$P_i$  - polarização induzida ( $\text{C/m}^2$ ),

$T_{jk}$  - tensão aplicada ao material ( $\text{N/m}^2$ ),

$E_j$  - campo eléctrico ( $\text{V/m}$ ),

$S_{jk}$  - deformação resultante por unidade de comprimento.

Os parâmetros  $d$  (coeficiente piezoeléctrico) e  $\chi$  (susceptibilidade dieléctrica) são característicos de cada material. O parâmetro  $d$  caracteriza a piezoelectricidade (constante piezoeléctrica), relaciona a polarização induzida com a tensão mecânica aplicada, ou a deformação produzida por um campo eléctrico aplicado. No Sistema Internacional (SI),  $d$  exprime-se em  $\text{m/V}$ .

Em geral, o parâmetro piezoeléctrico é um tensor com 27 componentes  $d_{ij}$  com  $i, j = 1, 2, 3$ . Devido à simetria do cristal, vários componentes do tensor piezoeléctrico  $d_{ij}$  são iguais entre si e outros são nulos, de modo que apenas alguns são relevantes [11].

### Piroelectricidade

A piroelectricidade é a propriedade dum material que possui polarização espontânea, e esta altera-se quando o mesmo é sujeito a variações de temperatura [12].

Define-se por coeficiente piroeléctrico,  $p$ , a variação da polarização espontânea,  $dP$ , com a variação da temperatura,  $dT$ :

$$p_{ij} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial T_j} \right)_{i,j=1,2,3} \quad (\text{equação 1.3})$$



onde:

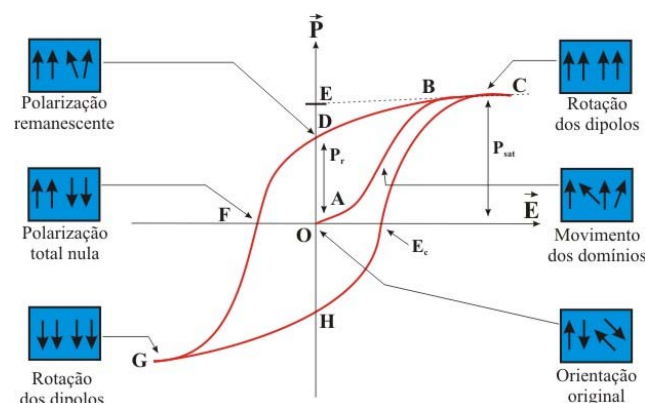
P - polarização espontânea ( $C/m^2$ ) e

T - temperatura ( $^{\circ}C$ ).

A variação da polarização espontânea, com a variação da temperatura, depende de dois efeitos: o efeito piroeléctrico primário e o efeito piroeléctrico secundário [13]. O efeito piroeléctrico primário dá-se sem expansão ou contracção térmica do material, numa amostra de material com forma e dimensão constantes. No efeito piroeléctrico secundário, a amostra de material pode expandir ou contrair-se termicamente, contribuindo também para a expansão ou contracção do efeito piezoeléctrico [14].

### Ferroelectricidade

Um material é ferroeléctrico quando apresenta polarização espontânea, mesmo na ausência de um campo eléctrico aplicado [15] e pode ser invertida pela aplicação de um campo eléctrico exterior. O processo de inversão da polarização, P, pela aplicação de um campo eléctrico, E, é evidenciado através de um ciclo de histerese (ilustração 1.2).



**Ilustração 1.2 - Representação de um ciclo de histerese ferroeléctrica para um dado cristal [15]**

O gráfico da ilustração 1.2 representa um ciclo de histerese característico de um material ferroeléctrico [16]. À medida que o campo eléctrico aumenta, a polarização também aumenta, devido ao alinhamento dos momentos dipolares com E. O ponto C representa o ponto de polarização máxima. Diminuindo o campo E, a polarização perde a orientação. Neste ciclo de histerese, o ponto D define-se por polarização remanescente, sendo definida como a polarização com campo eléctrico nulo. Se a direcção do campo eléctrico é invertida, atingimos o ponto F, designado por campo coercivo, em que a polarização é nula. Aumentando o campo eléctrico, a polarização aumenta no sentido contrário, até se atingir um novo ponto máximo de polarização observável na curva ao longo

dos pontos G, H e  $E_c$ . O processo pode inverter-se completamente, até voltar ao valor da polarização máxima obtida com um campo eléctrico aplicado, patente no ponto C.

É importante referir que os materiais ferroeléctricos possuem propriedades microscópicas interessantes: os dipolos vizinhos alinham-se por interacção mútua; o arranjo dos dipolos é em domínios; possuem temperatura de Curie característica, onde o alinhamento dos dipolos é destruído; apresentam polarização finita mesmo na ausência de um campo eléctrico aplicado e são materiais piezoeléctricos e piroeléctricos, com elevada constante dieléctrica.

O  $\text{BaTiO}_3$  e o PZT são cerâmicos conhecidos devido às suas elevadas propriedades electroactivas. Estes materiais cristalizam numa estrutura perovskita e têm sido alvo de investigação intensa nas últimas décadas devido às inúmeras vantagens que as altas constantes dieléctricas, piezoeléctricas e ferroeléctricas possuem para aplicações tecnológicas como sensores, actuadores e geradores. Contudo, estes materiais cerâmicos são conhecidos por boas propriedades térmicas e eléctricas, bem como débeis propriedades mecânicas quando submetidos à tracção. Por outro lado, os materiais poliméricos possuem excelente deformabilidade, mas a sua resposta térmica e eléctrica são bastante inferiores. Além disso, os materiais poliméricos permitem o desenvolvimento de formatos inovadores, a custo controlado e com peso inferior quando comparado com os materiais cerâmicos [18].

Finalmente, estes são caracterizados por apresentarem inúmeras vantagens, comparativamente aos materiais inorgânicos [19]: são leves, flexíveis e robustos, são obtidos sob a forma de filmes finos ou ultra finos, fibras ou mesmo cristais líquidos e são facilmente moldados na configuração desejada, sendo alguns biocompatíveis. Os cerâmicos têm, por seu turno, uma importância fulcral nos materiais compósitos em análise, pois possuem coeficientes piezoeléctricos elevados, baixas perdas dieléctricas e mecânicas, boas propriedades térmicas e uma larga gama de constantes dieléctricas, o que lhes permitem surgir em aplicações como em sensores, actuadores e transdutores [20].

Os materiais inteligentes [21] são actualmente uma realidade devido aos excelentes progressos da ciência e da tecnologia. Estes possuem a capacidade de sentir estímulos e de responder de acordo com a variação registada, estando englobados nesta categoria, os materiais piezoeléctricos, entre outros [22]. De referir que, segundo diversos autores, os compósitos de PVDF/PZT e PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  são os mais atractivos e promissores, dentro dos materiais electroactivos compósitos [23].

## 1.5 MATERIAIS COMPÓSITOS

Define-se um material compósito como sendo resultante da combinação de dois ou mais materiais, de composição e forma diferentes e onde cada constituinte mantém intacta a sua identidade, não havendo, por isso, dissolução nem fusão entre os vários constituintes. Os compósitos podem ser reforçados com partículas (grandes/pequenas por dispersão), fibras (contínuas/descontínuas) ou lâminas (laminados/painéis em sanduíche). A diversidade e características dos diferentes tipos de materiais compósitos, referidos acima, conduzem à sua aplicação nas mais diversas áreas [24].

### 1.5.1 Conectividade

Newnham et al. foram os primeiros a designarem o termo conectividade, apontando o modo como as distintas fases dos materiais compósitos conectam-se entre si [25]. As diferentes fases do material compósito, bem como o seu processamento, influenciam a conectividade do material compósito, que por sua vez afectam a estrutura final do material compósito e consequentemente a sua resposta macroscópica.

No material compósito cada fase pode estar espacialmente conectada em nenhuma, uma, duas ou três dimensões espaciais (0, 1, 2, 3) [20]. Num material compósito, difásico ou sistema de duas fases, há dez possibilidades diferentes para a conectividade, sendo esta representada por dois números, o primeiro para o reforço e o segundo para a matriz. Na ilustração 1.3 estão representadas as conectividades 1-3 e 0-3.

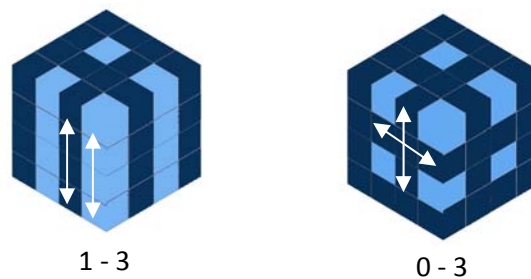


Ilustração 1.3 - Conectividade 1-3 e 0-3 numa representação cúbica [25]

### 1.5.2 Materiais compósitos de PVDF/PZT e PVDF/BaTiO<sub>3</sub>

Neste trabalho, estudaram-se materiais compósitos cerâmicos/polímeros, ambos com características intrinsecamente electroactivas, tais como piezoelectricidade, piroelectricidade e ferroelectricidade.

Os compósitos polímeros/cerâmicos são compostos por uma fase cerâmica ferroelétrica, imersa numa fase polimérica electricamente isolante, que pode igualmente ser ferroelétrica.

O objectivo no processamento destes materiais é tentar combinar as boas propriedades dos materiais cerâmicos com as boas propriedades dos materiais poliméricos.

De entre as propriedades dos cerâmicos, destacam-se os altos coeficientes piezoelétricos, baixas perdas dielétricas e mecânicas, boas propriedades térmicas e uma ampla gama de constantes dielétricas.

Os polímeros são conhecidos pela sua baixa densidade, alta resistividade eléctrica, flexibilidade e baixo custo [20]. Relativamente aos materiais poliméricos electroactivos mais utilizados destacam-se o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF); o copolímero P(VDF-TrFE); policloreto de vinilo (PVC); polipropileno (PP). Quanto aos cerâmicos electroactivos mais usuais podemos assinalar os seguintes: Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ); Titanato Zirconato de Chumbo (PZT); Titanato de Chumbo modificado com Cálcio (PTCa); Titanato de Chumbo (PT) [20].

Os compósitos polímero/cerâmico aplicam-se nas mais diversas áreas, entre as quais: hidrofones baseados em cerâmico de PTCa com resina epóxida, com conectividade 1-3, ou de PZT, em PVDF, com conectividades 1-3 e 0-3 [26]; como sensores inteligentes [20]; em painéis piezoelétricos de PZT e PT, com copolímeros de acrílico e em conectividade 0-3 [27]; como sensores de vibração e controlo de ruído baseados, de PZT com epóxi [28]; em sensores de aceleração de compósitos de PZT, numa matriz de silicone com conectividade de 1-3 [29].

A determinação das constantes dielétricas, piezoelétricas e piroelétricas, para estes compósitos, faz-se tipicamente em função da variação percentual de material cerâmico. Na literatura, a constante dielétrica, piezoelétrica e piroelétrica, aumentam genericamente de valor com o aumento de material cerâmico e dependem do tamanho de grão do material cerâmico, geralmente numa ordem de grandeza [30-36]. Tais conclusões verificam-se independentemente do material cerâmico e da matriz polimérica presente no compósito.

As propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas, em conjunto com a variação da resposta piezoelétrica e do acoplamento electromecânico permitem fabricar materiais compósitos com propriedades intermédias, entre as do polímero e as do cerâmico, com a mais-valia da flexibilidade do polímero, aumentando o leque de aplicações e ajustando as restantes propriedades para cada aplicação.

### 1.5.3 Característica dos materiais utilizados para a elaboração dos compósitos

Com a evolução da tecnologia, da computação e da área dos sensores e actuadores, o interesse pelos materiais ferroelétricos cresceu exponencialmente. Estes materiais podem ser preparados e aplicados em diferentes contextos, formas, fases e graus de perfeição.

#### 1.5.3.1 Ferroelétricos com estrutura perovskita

##### Zirconato Titanato de Chumbo – PZT

Ferroelétricos com estrutura perovskita são arranjos cúbicos com a fórmula química de  $ABO_3$ . A gama de materiais com estruturas perovskitas é aquela que detém os valores mais elevados para as propriedades ferroelétricas. A ferroelectricidade é originada pela deslocação dos iões  $Ti^{4+}$  para fora da sua posição de simetria. Num modelo simplificado perovskita, tendo como exemplo o caso do PZT, o ião  $Ti^{4+}$ , centrado na célula unitária, acima da temperatura de Curie, move-se para uma outra posição de equilíbrio, que é ligeiramente descentrada com o cubo da célula unitária abaixo da temperatura de Curie (ilustração 1.4). Este deslocamento durante a transição de fase traz duas consequências: a simetria do cristal muda de cúbica (grupo  $m3m$ ) para tetragonal ( $4/mmm$ ) e, devido à carga do átomo de Ti, a polarização emerge na nova estrutura [17].

O PZT apresenta estrutura perovskita com fórmula química:  $PbTi_xZr_{1-x}O_3$  (ilustração 1.4). Os átomos de Titânio ou Zircónio ocupam o lugar central do volume (cor amarela) e no centro das faces do cubo, localizam-se os átomos de Oxigénio (cor vermelha) e, nos vértices, localizam-se os átomos de Chumbo (cor azul) [36].

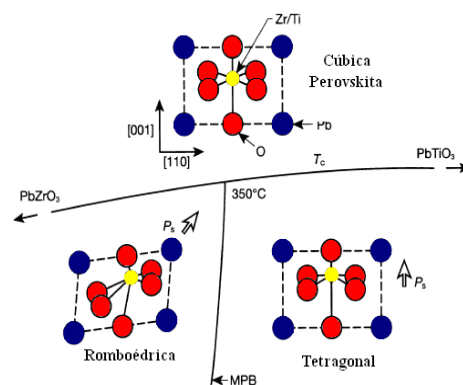


Ilustração 1.4 - Célula unitária do tipo perovskita do PZT, onde a fase romboédrica e tetragonal, em baixo, podem coexistir [37]

### Diagrama de Fase do Sistema Binário: $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$

O Titanato Zirconato de Chumbo é uma solução sólida de fase binária (ilustração 1.5):  $(1-x)\text{PbZrO}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$  ( $0 < x < 100$ ). No gráfico abaixo, A, representa a fase antiferroelétrica ortorrômbica,  $R_I$ , a fase romboédrica para baixas temperaturas,  $R_{II}$ , a fase romboédrica para altas temperaturas, C, a fase cúbica paraelétrica e T representa a fase ferroelétrica tetragonal. Existe ainda uma fase ferroelétrica monoclinica, M, entre os 42 <  $\text{PbZrO}_3$  < 47, posteriormente descoberta [17]. A linha superior, que divide as fases Romboédricas, Monoclínica e Tetragonal, da fase Cúbica, é a designada temperatura de Curie,  $T_C$ , que define a fronteira entre a fase cúbica paraelétrica e a fase ferroelétrica [38].

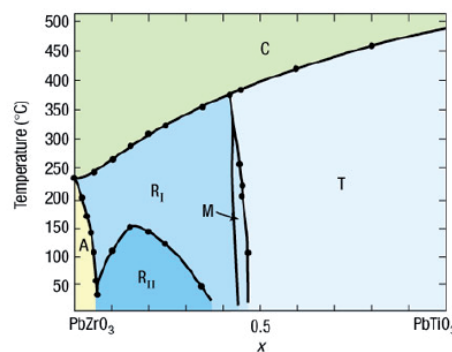


Ilustração 1.5 - Diagrama de fase para a solução sólida de  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$  [17]

Na ilustração 1.6, a fronteira de fase morfotrópica (MPB do inglês *Morphotropic Phase Boundary*) divide a região da fase ferroelétrica em duas partes: a região da fase romboédrica, rica em átomos de Zr e a região da fase tetragonal, rica em átomos de Ti. À temperatura ambiente, a fronteira de fase morfotrópica (MPB) está localizada na região arredor de  $Z_r/T_i = 53/47$ . Na região onde  $Z_r/T_i$  tem valores entre 100/0 e 94/6, a solução sólida apresenta uma fase antiferroelétrica ortorrômbica. As composições ricas em Titânio, no sistema de fase binário do PZT, favorecem a modificação tetragonal, com um alongamento da célula unitária ao longo de [001] e uma elevada polarização espontânea, na mesma direcção.

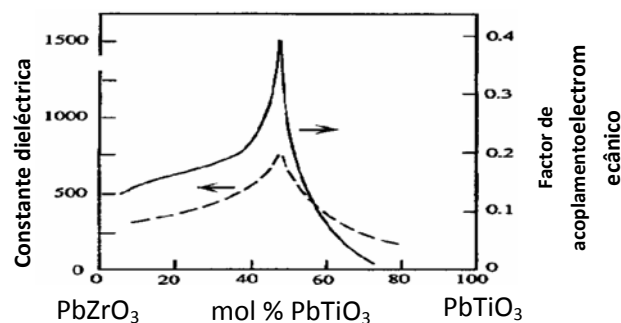
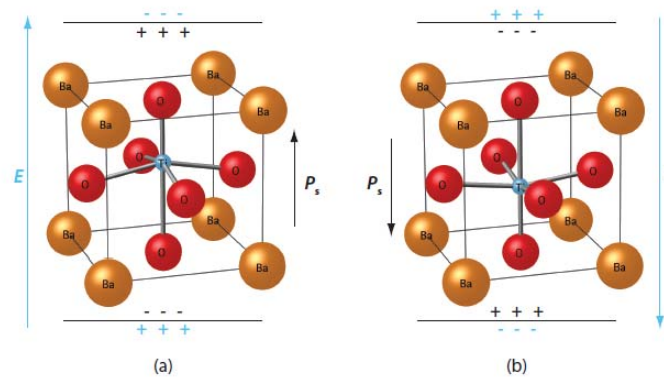


Ilustração 1.6 - A constante dielétrica e factor de acoplamento electromecânico em função da composição molar de Titânio e Zircónio

As principais características deste sistema são: acima da temperatura de Curie ( $T_C$ ) a fase é paraelétrica, com simetria cúbica e com estrutura perovskita; estados ferroelétricos estáveis em uma gama larga de temperaturas e com temperaturas de Curie ( $T_C$ ) elevadas; a fronteira de fase morfotrópica (MPB) separa a fase romboédrica da fase tetragonal. A constante dielétrica e o factor de acoplamento electromecânico atingem os seus máximos próximos da MPB, correlação 53/47 ( $Z_r/T_i$ ). Neste estudo, utilizou-se preferencialmente o PZT nas proporções  $Zr/Ti=53/47$  [ $Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53}O_3)$ ], pois é a relação atómica mais perto da MPB que apresenta maior valor para a constante dielétrica e para o factor de acoplamento electromecânico [39].

### Titanato de Bário – $BaTiO_3$

O  $BaTiO_3$  apresenta uma estrutura dos materiais perovskitas, pseudocúbica, e tem a fórmula  $ABO_3$ . A classe destes materiais que tem sido mais bem estudada é aquela que apresenta melhores valores para as importantes propriedades ferroelétricas. A origem dessa ferroelectricidade é baseada, tal como explicada anteriormente, no deslocamento dos iões para fora das suas posições de simetria. Este deslocamento durante a fase de transição tem duas consequências: a simetria do cristal passa de cúbica para tetragonal devido à carga do átomo de Titânio, emergindo uma polarização intrínseca presente no material. Existem dois possíveis estados de polarização segundo a ilustração 1.7 abaixo representada:



**Ilustração 1.7** - Célula unitária perovskita do tipo  $ABO_3$ , no exemplo do  $BaTiO_3$ , é apresentada com os átomos de Bário nos cantos, os de Oxigénio no centro, e os de Titânio no centro da célula. Pode observar-se a polarização “alta” (a) e “baixa” (b), sendo que a polarização espontânea  $P_s$  é revelada concomitantemente com o campo eléctrico  $E$  [17]

### 1.5.3.2 Poli (fluoreto de vinilideno) – PVDF

O PVDF é um polímero de fluorocarbono, que resulta da polimerização de monómeros de fluoreto de vinilideno, VDF. A fórmula química do fluoreto de vinilideno é  $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)$  e a do seu polímero é  $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ , possuindo um elevado peso molecular médio ( $M_w \approx 10^6 \text{ g/mol}$ ) [24].

O fluoreto de vinilideno é relativamente estável, não sendo necessário um inibidor químico para prevenir a polimerização instantânea. A sua solubilidade é menor que 0,02 g por 100 g de água a 25 °C e 1 atm de pressão [40]. O PVDF apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), obtida por CDV, por volta de -34 °C e temperatura de fusão ( $T_f$ ) na zona dos 160 °C a 189 °C. Estas temperaturas dependem, fortemente, das condições de processamento e da fase cristalina ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ) presente no material [41].

#### Estrutura cristalina e estrutura molecular

O PVDF possui natureza semicristalina. Os cristais lamelares estão embutidos numa região amorfa da matriz do polímero. A cristalinidade do PVDF pode variar entre os valores de 40 % a 60 %, dependendo do método de preparação [39]. As lamelas cristalinas são paralelas ao crescente polimérico que nasce do núcleo das esferulites

Molecularmente, o PVDF é um polímero linear que apresenta dipolos eléctricos permanentes, aproximadamente perpendiculares à direcção das cadeias poliméricas. Podem obter-se quatro estruturas cristalinas diferentes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), patentes na ilustração 1.6. As transições estruturais entre as várias fases dependem dos tratamentos térmicos, mecânicos e eléctricos a que as várias fases estão sujeitas. A fase mais interessante do ponto de vista electroactivo é a fase  $\beta$  (ilustração 1.8), podendo esta ser obtida através de diferentes métodos de processamento.

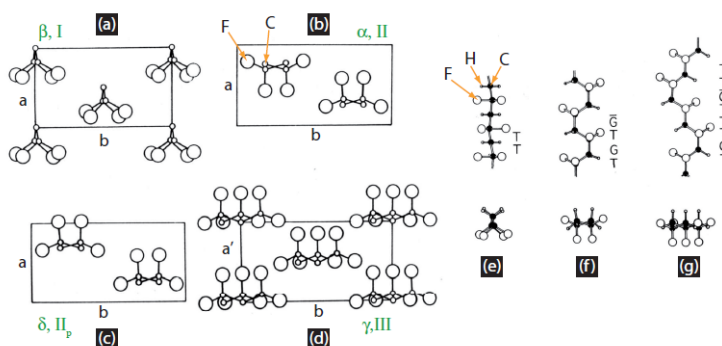


Ilustração 1.8 – Conformações  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  do PVDF



A ilustração 1.9 mostra a interconversão da fase  $\alpha$  cristalina do PVDF [42] para obter a fase  $\beta$ , assim como um dos métodos de obtenção directa desta fase desde o fundido.

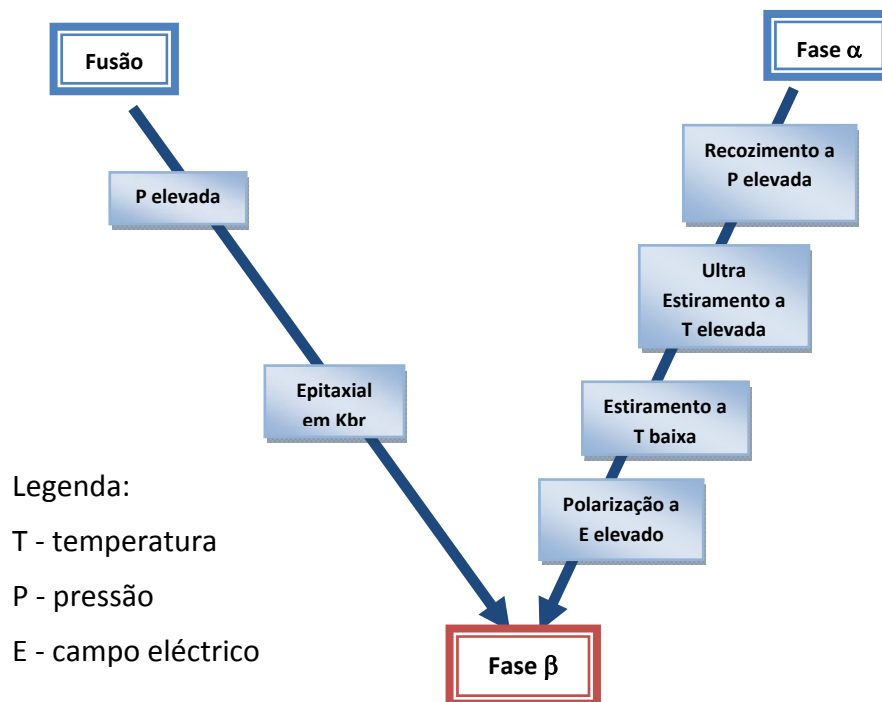


Ilustração 1.9 - Interconversão da fase cristalina  $\alpha$  em fase  $\beta$

### Fase $\alpha$

A fase  $\alpha$  é a fase cristalina mais comum do poli (fluoreto de vinilideno), obtendo-se a partir da massa fundida a velocidades de arrefecimento moderadas ou rápidas. As cadeias poliméricas dispõem-se numa estrutura conformacional do tipo *trans-cis* (TCTC<sup>-</sup>), em que as moléculas dispõem-se helicoidalmente, permitindo um maior distanciamento entre os átomos de Flúor dispostos ao longo da cadeia [40].

A célula unitária da fase  $\alpha$ -PVDF é formada por duas macromoléculas e é apolar, devido ao empacotamento das cadeias, resultando momentos dipolares dispostos em arranjos antiparalelos. As moléculas da fase  $\alpha$ -PVDF são polares, sendo o momento dipolar do monómero normal às cadeias poliméricas de  $4,0 \times 10^{-28}$  Ccm, enquanto ao longo das cadeias é de  $3,4 \times 10^{-28}$  Ccm.

A fase  $\alpha$ -PVDF é termodinamicamente mais estável deste polímero quando arrefecido do fundido. Tem estrutura ortorrômbica (grupo P2cm), com dimensões da célula unitária  $a = 4.96 \text{ Å}$ ,  $b = 9.64 \text{ Å}$  e  $c = 4.62 \text{ Å}$ . Esta fase apresenta uma densidade de  $1920 \text{ Kg/m}^3$  e um valor de entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) de  $93,07 \text{ J/g}$  [40].

### Fase $\beta$

A fase  $\beta$  do poli (fluoreto de vinilideno) possui excelentes propriedades electroactivas, sendo a mais desejável do ponto de vista tecnológico para aplicação em sensores. Esta fase é obtida geralmente por estiramento mecânico da fase  $\alpha$ , a temperaturas inferiores a 100 °C, e com razão de estiramento (relação entre o comprimento final e inicial da amostra) maior ou igual a 2 [23].

A fase  $\beta$  também pode ser obtida por cristalização da solução a temperaturas inferiores a 70 °C [40]. A célula unitária, na fase  $\beta$  é polar, pertencendo ao grupo Cm2m. Comparando a disposição dos átomos de flúor na cadeia do  $\beta$ -PVDF com a da fase  $\alpha$ , estes alinham-se de um lado da cadeia polimérica, enquanto os átomos de hidrogénio se alinham no lado contrário [41].

As cadeias de PVDF, na fase  $\beta$  apresentam uma conformação em *zig-zag* planar (TT), com uma deflexão de 7° entre as ligações de Carbono-Flúor. Esta estrutura é a chave para as propriedades electroactivas apresentadas pelo material, pois o momento dipolar por monómero é bastante elevado ( $7.0 \times 10^{-28}$  Ccm) e é essencialmente normal à direcção das cadeias poliméricas [28]. A fase  $\beta$ -PVDF apresenta célula unitária ortorrômbica com dimensões  $a = 8.58 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.91 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.56 \text{ \AA}$ . A densidade é de  $1970 \text{ Kg/m}^3$  e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) de  $103.4 \text{ J/g}$  [40].

## 1.6 COMPÓSITOS PVDF/PZT E PVDF/BaTiO<sub>3</sub> – ESTADO DA ARTE

Furukawa, T., em 1979, estudou as propriedades piezoelétricas de materiais compósitos cerâmico-polímero [46]. Utilizou  $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,47}\text{Zr}_{0,53})\text{O}_3$ , embebido em PVDF, polietileno e poli vinil álcool e desenvolveu expressões teóricas para a constante piezoelétrica, em função da frequência e da temperatura, para materiais compósitos bifásicos, assumindo que as partículas cerâmicas são esféricas. Para o sistema PVDF/PZT, demonstrou que a piezoelectricidade do PVDF tem uma contribuição menor quando comparada com a do PZT [46].

Em 1982, Yamada, T. et al. [30] investigaram o sistema binário PVDF/PZT e determinaram a constante dielétrica, a constante piezoelétrica e o módulo de Young para este sistema de compósitos. Desenvolveram uma teoria para explicar o comportamento da resposta elétrica do PVDF/PZT. Os valores calculados para essas expressões foram ajustados com os valores experimentais para várias frações de volume de PZT. Muralidhar, C. & Pillai, P., em 1988, estudaram o efeito no ponto de fusão e no calor de fusão do PVDF, em compósitos de Titanato de Bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) com PVDF, e em função das diferentes frações de volume de  $\text{BaTiO}_3$ . Observaram que o ponto de fusão do PVDF foi ligeiramente afetado, contudo, o calor de fusão mudou com a variação da fração de volume de  $\text{BaTiO}_3$ . Os resultados do calor de fusão são explicados com base nas interações entre o PVDF e o  $\text{BaTiO}_3$  [48].

Gregório, R. et al., em 1996 [49] fabricaram materiais compósitos de PVDF, com PZT, de diâmetro médio de 1.5  $\mu\text{m}$  e  $\text{BaTiO}_3$ , de diâmetro médio de 0.6  $\mu\text{m}$ , de conectividade 0-3. Estes autores observaram que a constante dielétrica aumenta com o aumento da percentagem de material cerâmico presente no compósito, tanto para o PZT como para o  $\text{BaTiO}_3$ . Os resultados experimentais obtidos estão de acordo com a teoria de Yamada [47].

Bhimasankaram et al. desenvolveram uma teoria baseada no modelo sugerido por Yamada para prever o comportamento dos materiais compósitos, modificaram essas equações, considerando as interações nos campos locais. Estes autores observaram que as constantes piezoelétricas dos materiais compósitos exibem relaxações características e que estão relacionadas com as propriedades elásticas e dielétricas dos materiais que o constituem [51].

Kwok, K. et al. apresentaram um novo procedimento para preparar materiais compósitos de PZT com poli (fluoreto de vinilideno - trifluoretileno) P(VDF-TrFE), com conectividade 1-3. Sintetizaram tubos de PZT, inserindo-os na matriz do copolímero, aplicando um campo elétrico baixo. Através deste procedimento, os dipolos das duas fases alinharam-se no mesmo sentido e em direções opostas. A fração de volume de PZT utilizado foi de 3,6 % e de 5,6 %. Foram medidas propriedades dielétricas e de ressonância

do material compósito, tendo chegado à conclusão que os compósitos têm maior constante dielétrica e evidenciam relaxações da parte amorfa e cristalina [37].

Marra et al. c investigaram as propriedades mecânicas de materiais compósitos com conectividade 0-3 de Titanato de Chumbo modificado com Cálcio (PTCa) nas matrizes de epóxi (Epon 828) e P(VDF-TrFE). Para tamanhos médios de partícula cerâmica entre 10  $\mu\text{m}$  e 60  $\mu\text{m}$ , observaram que o aumento da percentagem de material cerâmico fazia com que os materiais compósitos se tornassem mais duros, frágeis e provocavam uma perda das propriedades mecânicas características da matriz polimérica. As interações entre a matriz e as partículas cerâmicas têm, segundo estes investigadores, um papel relevante nas propriedades viscoelásticas dos materiais compósitos [52].

Venkatragavaraj et al. estudaram materiais compósitos de PVDF/PZT ( $\phi = 38 \mu\text{m}$ ) com conectividade 0-3 e processados por *solvent-cast* e *hot-press*. O valor da constante piezoelétrica  $d_{33}$  medido para estas amostras foi de  $13.8 \text{ pC N}^{-1}$  para uma fracção volúmica de cerâmico de 0,5.

Hilczer et al. processaram materiais compósitos de PVDF/PZT, com tamanho médio de 30 nm, através da técnica de sol-gel. Estes autores observaram que a constante dielétrica do compósito apresentava valores elevados devido à elevada constante dielétrica do material cerâmico e que a relaxação dielétrica dos materiais compósitos está relacionada com a oscilação do ângulo dos grupos polares, ligados à cadeia principal do polímero [53].

Em 2004, Luo, X. et al. [54] processaram compósitos piezoelétricos, contendo fibras de  $\text{BaTiO}_3$  altamente orientadas na matriz polimérica de PVDF. Os resultados experimentais evidenciaram alteração significativa dos valores da constante dielétrica,  $d_{33}$  e  $P_r$ , sendo que foram consideravelmente superiores aqueles encontrados nos compósitos contendo grão de cerâmico embebido na matriz polimérica.

Senthilkumar, et al. [55] fabricaram materiais compósitos de PVDF/PZT, em que o reforço cerâmico foi processado nos seus laboratórios e comparado com um cerâmico comercial, mantendo o tamanho médio de partícula em 38  $\mu\text{m}$ . Este estudo focou dois aspectos: o efeito da fase de PVDF ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) nas propriedades dos materiais compósitos e o efeito do campo eléctrico de polarização eléctrica nas propriedades dos materiais compósitos. As amostras com PZT comercial possuíam uma constante piezoelétrica mais elevada ( $d_{33} = 16.35 \text{ pC N}^{-1}$ ) e  $g_{33} = 20.48 \text{ V m N}^{-1}$ .

Kar-Gupta e Venkatesh [56] referem que o aumento de tamanho de grão num cerâmico influencia sobremaneira as propriedades eléctricas, electromecânicas e piezoelétricas. Para esse efeito elaboraram um modelo teórico tridimensional para explicar as respostas electromecânicas de cinco compósitos diferentes, sendo que foi demonstrado

que a conectividade e a geometria destes têm grande influência na resposta dielétrica e piezoelétrica do compósito, tal como a alteração do tamanho de grão e a conectividade do reforço com a matriz.

Prasad, A. et al. [57] apresentaram um trabalho onde foram abordados os problemas ligados à predição da permitividade relativa, factor de perda dielétrica, coeficientes piezoelétricos de carga, e módulo de Young dos sistemas difásicos PVDF/PZT, em função da concentração volumétrica do cerâmico. Resultados teóricos, para a permitividade dielétrica efectiva, foram retirados das equações de misturas dielétricas de Knott, Rother-Lichtenecker, Bruggeman, Maxwell-Wagner-Webmann-Skipetrov ou Dias-Dasgupta, Furukawa, Lewin, Wiener, Jayasundere-Smith, Modified Cule-Torquato, Taylor, Poon-Shin e Rao et al. Todos os dados foram ajustados graficamente aos modelos teóricos, sendo que os dados experimentais tiveram em conta, principalmente, os trabalhos prévios de Yamada. Similarmente, os resultados para o coeficiente piezoelétrico efectivo foram derivados das equações apropriadas e ajustados aos dados experimentais retirados da teoria e das medidas obtidas experimentalmente. Este estudo revelou que apenas algumas equações, tais como a de Rother-Lichtenecker modificada, e a equação de Dias-Dasgupta e Rao, obtiveram boa previsibilidade para as propriedades piezoelétricas e dielétricas, enquanto quatro das novas equações desenvolvidas, para as propriedades elásticas, foram as que melhor se ajustaram aos dados experimentais. Os autores referem, ainda, que os resultados obrigavam a modelação matemática com uma regressão polinomial de terceira ordem para obter um ajuste mais exacto e preciso, relativamente aos valores experimentais.

Vijendra, et al. [58] estudaram o cerâmico PZT em várias percentagens e com diferentes relações Zr/Ti. Fizeram uma avaliação das suas propriedades dielétricas e características microestruturais, referindo que o aumento de tamanho do grão, com diferentes percentagens, não diminui a qualidade da fase morfológica MPB do cerâmico processado.

Kelaris et al., [6] trabalharam com compósitos de PVDF e referem que a presença de cerâmico promove a nucleação  $\beta$ , mesmo quando a solução cristaliza a temperaturas superiores a 70 °C. Por outro lado, referem que as propriedades eléctricas e mecânicas tendem a tornar-se semelhantes àquelas evidenciadas pela nucleação na fase predominante. Observaram que o grau de nucleação depende da natureza superficial do pó, sendo que aumenta com as interações entre a matriz polimérica e a estrutura do cerâmico em causa.

Zak, et al. [3], prepararam compósitos de PVDF/PZT-NPs, e concluíram que a constante dielétrica aumenta significativamente para reforços com nanómetros de tamanho médio. Os modelos teóricos que melhor ajustaram a constante dielétrica foram o de Yamada ( $k = 2,13$ ) e o modelo da Teoria Média Efectiva ( $n = 0,47$ ).

Todos os trabalhos mencionados anteriormente verificaram que a dependência das propriedades dielétricas do compósito depende do tamanho de grão, bem como da interface entre a matriz e o reforço e dos efeitos que emergem da carga espacial existente entre as interfaces da matriz polimérica e do reforço cerâmico.

Bair, H. et al. [59] estudaram o efeito de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) em amostras de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, sugerindo que este aparece quando são notórias perdas dielétricas associadas às relaxações inerentes às interações entre as partículas cerâmicas e a matriz polimérica. Estudaram a absorção de água pelo polycarbonato e verificaram que moléculas de água, não associadas ao polímero, acentuavam as perdas dielétricas, a baixas temperaturas, para o mesmo material. Por outro lado, domínios de água congelada produziam um pico adicional nas perdas dielétricas, cerca dos 40 °C e abaixo da transição  $\beta$ .

Pelaiz-Barranco et al. analisaram compósitos ferroelétricos, (Pb<sub>0.88</sub>Sm<sub>0.08</sub>)(Ti<sub>0.99</sub>Mn<sub>0.01</sub>)O<sub>3</sub>/poli éter-cetona, com 50/50 % em volume, onde foi efectuado um estudo que versou a relaxação e a condutividade dielétrica destes compósitos. Observaram que a contribuição dos processos de condução para a relaxação dielétrica para baixas frequências, acontece sobretudo pela presença das cargas espaciais afectas à relaxação MWS. Os valores das energias de activação sugerem o envolvimento intrínseco dos transportadores de carga nos processos de relaxação dielétrica [60]. O comportamento dielétrico do compósito de epóxi/BaTiO<sub>3</sub> foi estudado por Patsidis & Psarras [61], sendo que observaram a relaxação de MWS para intervalos de baixa frequência e elevadas temperaturas.

Do anteriormente estudado, deduz-se que, embora o efeito da concentração de cerâmico nas propriedades dielétricas dos compósitos poliméricos tenha sido estudada, o efeito do tamanho de grão ainda está por explorar, ao mesmo tempo que o efeito da fase cristalina da matriz polimérica. O propósito desta investigação é avaliar efectivamente o efeito da concentração e do tamanho de grão na resposta dielétrica, mecânica e térmica dos compósitos, com diferentes percentagens de cerâmico e diferentes tamanhos de grão PZT/PVDF.

## 1.7 REFERÊNCIAS

- [1] C.Rogers, J. Intell. Mater. Syst. Struct. (1993)4 4-12.
- [2] R. Newnham, et al., J. Intell. Mater. Syst. Struct.(1993) 4 289-294.
- [3] A. Zak, et al., Ceramics International (2011)37 1663-1660.
- [4] Y. Bar-Cohen, (2004) – Electroactive Polymers (EAP), Actuators as artificial muscles, 2<sup>nd</sup> edition, p. 12-143.
- [5] B. Bhushan, (2003) – Springer Handbook of Nanotechnology, Springer – Verlag, Berlin.
- [6] A. Kellaris. Polymer(2009) 51 469-474.
- [7] X. Zhou, Applied Physics Letters (2009), 94:162901.
- [8] T. Furukawa, K. Yasuda, & Y. Takahashi, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation(2004) 11(1): p. 65-71.
- [9] K. W.Kwok, H. L. Chan,&C. L. Choy, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control (1999), Vol 46 (3):626-637.
- [10] S. Fujishima, IEEE(2000), 47, nº 1.
- [11] T. Ikeda, (1990) – Fundamentals of Piezoelectricity, Oxford University Press, Oxford Science Publications.
- [12] J. F.Nye, (1957) – Physical Properties of Crystals – Their Representation by Tensors and Matrices, Oxford University Press, Oxford Science Publications.
- [13] M. Sayer et al., J. Canadian Ceram. Soc.(1981), 50.
- [14] J. C. C.Sinézio, (1990), Ph.D thesis.USP, Brasil.
- [15] G. A.Smolenskii, V. A. Bokov,V. A. Isupov,N. N. Krainik, R. E. Pasyukov, & Sokolov (1984) – Ferroelectricity and Related Phenomena, Amsterdam, Gordon and Breach science publishers, Volume 3.
- [16] M. E. Lines&A. M. Glass (1977) – Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Oxford, Oxford Science Publications.
- [17] R.Gysel, (2008), PhD thesis .EPFL, Lausanne
- [18] K. Gurunathan, A. V.Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, e D. P. Amalnerkar, Materials Chemistry and Physics,(1999) 61, (1), 173–191.

- [19] H. S. Nalwa (1995) – *Ferroelectric polymers: chemistry, physics and applications*, New York: Marcel Dekker.
- [20] C. J. Dias & D. K. Das – Gupta, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation(1996), 3 (5):706-734.
- [21] V. Sencadas (2009) PhD thesis UM: Braga.
- [22] J. Scheinbeim (1995) – PhD thesis: Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Polymer Composite Systems.
- [23] A. Patsidis, & G. C. Psarras, eXPRESS Polymer Letters(2008), 2(10) 718-726.
- [24] M. P. Groover, (2002) –Fundamental of Modern Manufacturing, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- [25] R. E. Newnham, D.P. Skinner, & L.E. Cross,. Materials Research Bulletin(1978), 13(5) 525-536.
- [26] R. Y. Ting, et al., IEEE Ultrasonics Symposium(1990), 2(4-7):707-710.
- [27] S. Egusa, & N. Iwasawa, Journal Material Science(1993), 28:1667-1672.
- [28] M. P. Wenger & D. K. Das-Gupta (1996), Communication presented in 4<sup>th</sup> International Conference on Polymer Characterization, Univ. of North Texas, Denton (USA).
- [29] Y. Ohara, et al., Sensors and Actuators(1993), A36:121-126.
- [30] H. L. W. Chan, & J. Unsworth, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control(1989), 36 (4):434-441.
- [31] S. V. Glushanin & V. Y. Topolov, Journal of Physics D: Applied Physics,(2005), 38:2460–2467.
- [32] F. Levassort, V. Y. Topolov & M. Lethiecq, Journal of Physics D: Applied Physics(2000), 33:2064–2068.
- [33] V. Y. Topolov & M. Kamlah, M., Journal of Physics D: Applied Physics(2004), 37:1576–1585.
- [34] Venkatragavaraj et al., Journal of Physics D: Applied Physics(2001), 34:487–492.
- [35] S. A. Wilson, G. M. Maistros & R. W. Whatmore, Journal of Physics D: Applied Physics, (2005) 38:175–182.
- [36] K. W. Kwok, H. L. W. Chan & C. L. Choy, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control(1999), 46 (3):626-637.



- [37] B.Jaffe,W.R. Cook, H. Jaffe (1971), *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London.
- [38] L. E. Cross, *Materials Chemistry and Physics* (1996), 43:108-115.
- [39] H. S. Nalwa, *Journal of Macromolecular Science –Part C: Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, (1991)31(4):341–432.
- [40] A. J. Lovinger, (1982) – *Development in crystalline polymers*, ed. E. Bassett. Cambridge: Applied Science / Cambridge University Press.
- [41] R. C. Capitão&R. Gregório Jr., *Journal of Material Science*(2000), 35 (2):299-306.
- [42] N. Heymans&B. E. El Mohajir, *Polymer*(2001), 42(13):5661–5667.
- [43] M. Cestari, M. &R. Gregório Jr., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*(1994), 32 (5):859-870.
- [44] C. Huang,Q. M. Zhang, F. Xia&J. Su (2004) –*Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potencial and Challenges*, Edited by Yoseph Bar-Cohen (SPIE – The International Society for Optical Engineering).
- [45] D. K. Das – Gupta, *Ferroelectrics*(1981), 33:75-89.
- [46] T. Furukawa,K. Ishida,&E. Fukada, *Journal of Applied Physics*(1979), 50(7):4904-4912.
- [47] T. Yamada, T. Ukeda&T. Kitayama, *Journal of Applied Physics*(1982), 53(6):4328–4332.
- [48] C. Muralidhar &P. K. C. Pillai, *Materials Research Bulletin*.(1988), 23:323-326.
- [49] R. Gregório Jr. & R.C. Capitão, *J. Mater. Sci.*(2000) 35, 299–306
- [50] G.M. Tsangaris, N. Kouloumbi, & S. Kyvelidis, *Materials Chemistry and Physics*(1996), 44(3), 245-250.
- [51] T. Bhimasankaram, S. V. Suryanarana &G. Prasad, *Current Science*(1998), 74 (11):967-976.
- [52] S. P.Marra, et al., *Composites Science and Technology*(1999),59: 2163–2173.
- [53] B. Hilczer, et al, *Journal of Non – Crystalline Solids*(2002), 305:167–173.
- [54] X.C.Luo,X. Chen &Q. Huang, *J Mater Sci Technol* (2004)20 (4):4.
- [55] R. Senthilkumar et al., *Ferroelectrics*(2005), 325:121-130.
- [56] R. Kar – Gupta, *Acta Materialia*(2008), 56, 3810-3823.
- [57] Z. Ahmad, A. Prasad & K. Prasad, *Physica B*, (2009), 404(20), 3637–3644.

[58] A. Vijendra, Chaudhari, &K. Bichile, *Physica B: Condensed Matter*(2009), 405 (2), 534-539.

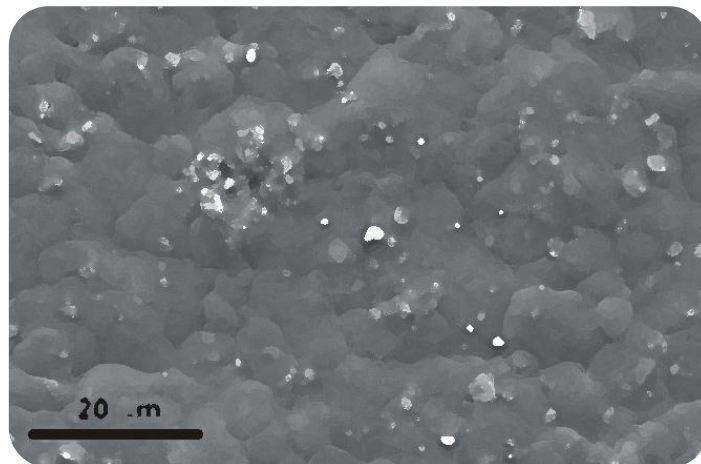
[59] H.E. Bair, G.E. Johnson,& R. Merriweather, *Journal of Applied Physics*(1978), 49(10): p. 4976-4984.

[60] A. Pelaiz-Barranco & R. Lopez-Noda, *Journal of Applied Physics*(2007), 102(11): 114102-5.

[61] A. Patsidis &G. C. Psarras, *eXPRESS Polymer Letters*(2008), 2(10), 718-7

## CAPÍTULO 2

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO NA FASE POLIMÉRICA, NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MACROSCÓPICAS DOS COMPÓSITOS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ .**



**- Este Capítulo foi baseado na seguinte publicação:**

C.M., Costa, S. Firmino Mendes, V. Sencadas, A. Ferreira, R. Gregório Jr., J. L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Méndez. Influence of processing parameters on the polymer phase, microstructure and microscopic properties of poly(vinylidene fluoride)/ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  composites. J. Non-Crystalline Solids (2010).

## 2.1 INTRODUÇÃO

Os materiais piezoelétricos são excelentes para aplicações tecnológicas, tais como sensores e actuadores, devido à capacidade de interligar sinais eléctricos e mecânicos [1-3]. Algumas aplicações requerem o uso de compósitos materiais, em que, um ou mais constituintes têm propriedades electroactivas [4,5]. Com o objectivo de melhorar o processamento e o perfil destes sistemas compósitos, torna-se necessário desenvolver processos rigorosos, correlacionando as propriedades estruturais mais convenientes [6].

Os compósitos cerâmico-polímero ferroelétricos (FE) consistem numa fase cerâmica ferroelétrica dispersa numa matriz polimérica dielétrica [7,8]. Estes materiais compósitos combinam as melhores propriedades dos cerâmicos FE (elevado coeficiente piezoelétrico, baixas perdas dielétricas e mecânicas, boas propriedades térmicas, grande alcance da constante dielétrica) com os benefícios das propriedades poliméricas (baixa densidade, alta resistividade, excelentes propriedades mecânicas, adaptabilidade e baixo custo) [9-11]. A microgeometria das inclusões cerâmicas FE e a interface entre as inserções e a matriz desempenham um papel importante nas propriedades macroscópicas eléctricas e mecânicas dos compósitos, devido, entre outros factores, à conectividade intrínseca das fases [12,13].

Em 1979, Furukawa et al. [14] publicaram um estudo sobre o efeito das partículas cerâmicas nos vários sistemas polímero-cerâmico/PZT. Os autores concluíram que, para os compósitos de PVDF/PZT, o efeito piezoelétrico é devido às partículas cerâmicas, a não ser que o volume da fracção de PZT seja reduzido.

Mais tarde, Yamada et al. [15] desenvolveram expressões para prever as constantes dielétricas e piezoelétricas, e os módulos elásticos dos sistemas binários compósitos de PVDF/PZT. Mais uma vez, este trabalho concluiu que a piezoelectricidade do pó, num sistema binário PVDF/PZT, é maioritariamente originário pela piezoelectricidade do PZT. Foi atingida uma elevada constante dielétrica e uma forte resposta piezoelétrica para os compósitos. O módulo elástico aumenta com a crescente fracção em massa dos compósitos de PVDF/PZT.

Bhimansankaram et al. [12] desenvolveram um trabalho teórico para prever o efeito piezoelétrico das partículas cerâmicas no comportamento dielétrico e piezoelétrico dos compósitos com conectividade 0-3.

Resultados experimentais apresentados por Marra et al. [16] revelam que as propriedades viscoelásticas dos compósitos mudam em função do conteúdo cerâmico, da tensão e da frequência. Em geral, à medida que a quantidade de material cerâmico aumenta, os compósitos tornam-se mais rígidos, mais frágeis e apresentam um comportamento não linear mais acentuado, relativamente à tensão-deformação. Constatou-se que o módulo de restituição e de perda aumentam com o aumento da quantidade de material cerâmico. A interacção entre as partículas cerâmicas e a matriz polimérica

desempenha um papel importante nas propriedades viscoelásticas dos compósitos. O deslizamento ou descolagem das interfaces polímero-matriz, bem como o comportamento não linear da matriz, resultante da presença das partículas cerâmicas, podem conduzir a um aumento da não linearidade da resposta tensão-deformação afecta aos compósitos.

Não obstante os estudos referidos anteriormente, não foi efectuado nenhum estudo sistemático relativamente ao efeito da fase polimérica e do tamanho de grão, sendo que a maior parte dos estudos reportam-se ao efeito do volume da fracção cerâmica na resposta dieléctrica dos compósitos. Ao mesmo tempo, é importante referir de que forma as propriedades mecânicas do material e a cristalinidade do polímero se alteram com o crescimento do volume cerâmico, ao mesmo tempo que estes materiais determinam a magnitude da resposta macroscópica e o grau de aplicabilidade dos materiais. Este trabalho representa um estudo abrangente das condições de processamento dos compósitos de PVDF/PZT. Foi estudado o papel desempenhado pelo tamanho das partículas cerâmicas, a fase da matriz polimérica e a influência das micropartículas de PZT, adicionadas à matriz polimérica, durante a fase de processamento. Para além do mais, foi efectuado um estudo do comportamento térmico das amostras compósitas em análise. Foram efectuados estudos de EIVTF para identificar as fases cristalinas do polímero e para avaliar as interacções microscópicas envolvidas entre a matriz polimérica e as partículas cerâmicas piezoeléctricas.

## 2.2 EXPERIMENTAL

Foram preparados compósitos de PVDF com PZT  $[(\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3]$  dispersando o pó cerâmico numa solução de PVDF com dimetilacetamida (DMA). A concentração inicial da solução foi de 0,2 g PVDF (*Forafon F4000-Atochen*) por mL de DMA. O tamanho médio das partículas de PZT utilizadas neste estudo foi de 0,86  $\mu\text{m}$ , 1,65  $\mu\text{m}$  e 2,35  $\mu\text{m}$ .

Foram obtidos filmes, com a espessura aproximada de 30  $\mu\text{m}$ , espalhando a suspensão numa placa de vidro que foi mantida à temperatura de 65 °C ou de 120 °C durante 1 hora; este período de tempo é suficiente para que se efectue a evaporação total do solvente. As amostras que cristalizaram a 65 °C eram exclusivamente da fase  $\beta$  e aquelas que cristalizaram a 120 °C eram predominantemente da fase  $\alpha$  [17,18]. Posteriormente, as amostras foram aquecidas num forno à temperatura de 80 °C, durante 12 horas, para remover qualquer resto de solvente presente nas amostras. A percentagem em volume de material cerâmico variou de 10 a 40 %. Percentagens superiores a 40 % não foram utilizadas para garantir a conectividade 0-3 e manter a flexibilidade dos filmes.

A determinação da fase cristalina de PVDF, presente em cada amostra, foi obtida por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (EIVTF) (*Perkin Elmer, modelo 1600*) com alcance de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Foi efectuada uma Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) (Instrumento *Leica Cambridge* à temperatura ambiente) para avaliar a dispersão do material cerâmico na matriz polimérica.

Foram realizados testes de Calorimetria Diferencial de Varrimento (CDV) com um instrumento *Mettler Toledo DSC 823*, em atmosfera de Azoto, para estudar o efeito do grão cerâmico no comportamento da temperatura de fusão e avaliar a quantidade de fase cristalina presente na matriz polimérica. A temperatura do equipamento foi calibrada com um padrão de Índio e Chumbo, sendo que a calibração da taxa de aquecimento foi efectuada apenas com a amostra padrão de Índio. Todos os testes (incluindo os de calibração) foram efectuados com um aquecimento de  $10,0 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . As amostras para os ensaios de CDV foram recortadas do filme original em pequenos pedaços de aproximadamente 4 mg e colocadas em cápsulas de 50  $\mu\text{L}$ .

Foram efectuadas medidas dieléctricas com ponte digital RLC, anexa ao equipamento *General Radio 1693*. Foram evaporados eléctrodos de Alumínio, com 5,0 mm de raio, em ambos os lados das amostras. A parte real ( $\epsilon'$ ) da permissividade foi obtida num domínio de frequência de 100 Hz a 100 kHz, à temperatura ambiente, com o objectivo de avaliar o efeito do tamanho da partícula e da concentração na permissividade do compósito.

Os ensaios de tensão foram efectuados com a máquina universal de testes *MINIMAT (Polymer Laboratories)* no modo de tensão e com uma velocidade de teste de  $dl/dt = 0,50 \pm 0,02 \text{ mm min}^{-1}$ , com amostras rectangulares de 40,0 mm x 10,0 mm e a uma temperatura de 80  $^{\circ}\text{C}$ . Para baixas temperaturas de estiramento as amostras de compósitos quebram, devido à fragilidade nos passos iniciais dos ensaios de tensão.

Foram efectuadas Análises Dinâmicas-Mecânicas (ADM) com o aparelho *Seiko DMS210* num modo tênsil apropriado. Foi efectuado, adicionalmente, um rastreio de 0,05 Hz a 20 Hz à temperatura ambiente. As amostras para estes ensaios eram rectangulares (tipicamente 10x5,0x0,30 mm<sup>3</sup>).

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

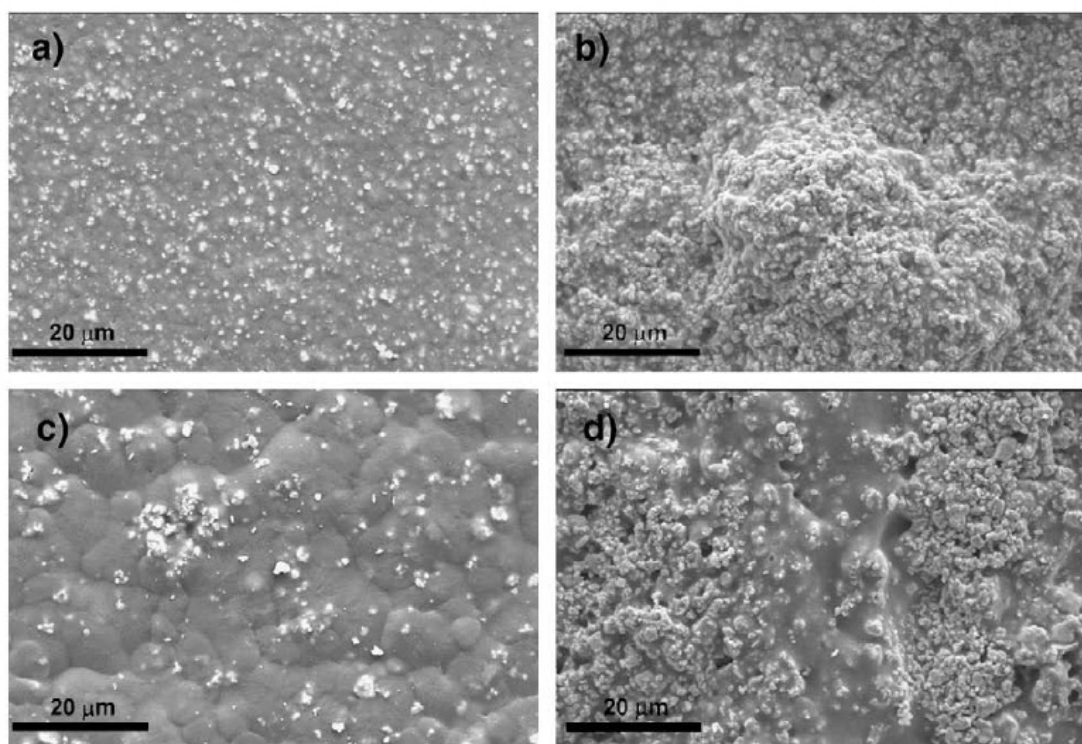
Foram preparadas amostras do compósito de PVDF/PZT com diferente fracção volúmica de partículas cerâmicas (12, 20, 30 e 40 %) seguindo os procedimentos experimentais que levam a que o polímero puro de PVDF resulte na respectiva fase  $\alpha$  e  $\beta$  do material. Será revelado posteriormente (resultados EIVTF) que os compósitos são efectivamente  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF, sendo que esta identificação será usada adiante.

### 2.3.1 Morfologia

A ilustração 2.1 revela a microestrutura do  $\alpha$ -PVDF com partículas de PZT para dois volumes de fracção cerâmica diferente e tamanhos de partícula distintos. Estes compósitos cristalizam numa estrutura esferulítica para menores quantidades de PZT, tal como o  $\alpha$ -PVDF puro na fase  $\alpha$  [19,20] como pode ser observado na ilustração 2.1 a) e c).

Para concentrações elevadas (20 % ou maiores) de partículas cerâmicas, a estrutura esferulítica é destruída e o material polimérico aglomera nas partículas de PZT, tal como pode ser observado nas ilustrações 2.1 b) e d). Além disso, os agregados cerâmicos formam-se para essas mesmas concentrações. A cinética de cristalização do  $\alpha$ -PVDF é caracterizada pelo crescimento esferulítico com nucleação heterogénea [21]. O tamanho típico das esferulites tem um alcance que vai dos 10 aos 100  $\mu\text{m}$ , dependendo da temperatura de cristalização [22]. A presença de partículas cerâmicas interfere no processo de nucleação e no crescimento cinético das esferulites [21,22]. Para baixas concentrações de partículas cerâmicas, o processo de nucleação é predominantemente afectado. O tamanho das esferulites é mais pequeno nos compósitos com partículas mais pequenas e em ambos os casos menor na amostra de PVDF puro (ilustração 2.1 a) e c)) o que significa que o número dos núcleos de cristalização é maior nos filmes compósitos com partículas de 0,84  $\mu\text{m}$ , isto é, as partículas mais pequenas são agentes de nucleação mais efectivos. Adicionalmente, a alteração da cinética da cristalização tem influência no grau de cristalização do polímero, tal como veremos à frente. Para maiores concentrações, por outro lado, as partículas cerâmicas prejudicam o crescimento das esferulites e evitam, conseqüentemente, a formação da microestrutura característica das esferulites (ilustração 2.1 b) e d)). De facto, a fase polimérica destes compósitos está dispersa em pequenos domínios que restringem o crescimento cristalino. A fracção das cadeias poliméricas está confinada entre as micropartículas de PZT provavelmente devido aos agregados revelados nas ilustrações 2.1 b) e d). O tamanho das partículas desempenha um papel importante na formação de agregados nos compósitos, com concentrações cerâmicas iguais a 20 % ou maiores, uma vez que para partículas com diâmetros maiores os agregados apresentem maiores dimensões.

Um estudo semelhante foi realizado para amostras de  $\beta$ -PVDF (ilustração 2.2) e a microestrutura destes compósitos apresenta comportamento similar. Ambos dizem respeito ao aumento da quantidade das partículas de PZT e respectiva influência do tamanho de partícula cerâmica, tal como observado para as amostras de  $\alpha$ -PVDF/PZT.

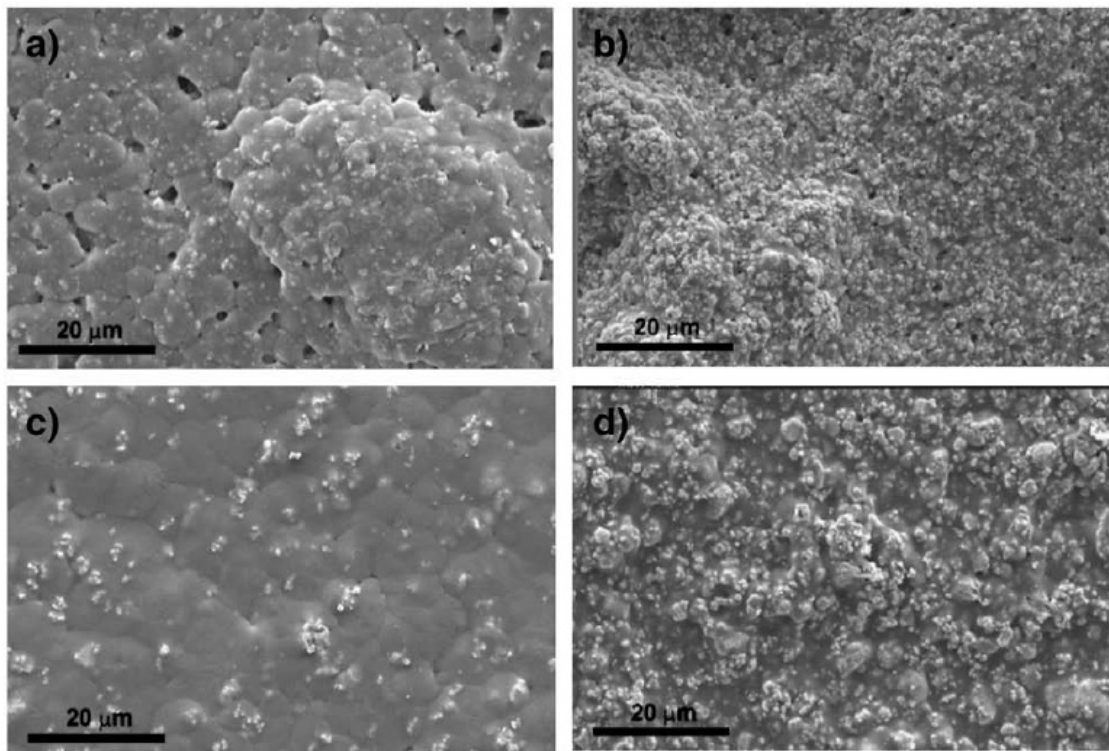


**Ilustração 2.1** - Imagens MEV da superfície dos compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT com: a) 10 % de PZT,  $\phi=0,84 \mu\text{m}$ ; b) 40 % de PZT,  $\phi=0,84 \mu\text{m}$ ; c) 10% de PZT,  $\phi=2,35 \mu\text{m}$ ; d) 40 % de PZT,  $\phi=2,35 \mu\text{m}$

A amostra com menor quantidade de PZT (10 %) e com menor tamanho de partícula ( $\phi = 0,84 \mu\text{m}$ ) cristaliza com a mesma estrutura morfológica do  $\beta$ -PVDF puro. Estas esferulites são tipicamente mais pequenas do que aquelas observadas no  $\alpha$ -PVDF [22] e o polímero revela adicionalmente uma estrutura típica da matriz polimérica da fase  $\beta$  [17] (ilustração 2.2 a)).

Com o aumento da quantidade de PZT no compósito, a estrutura porosa desaparece, devido à ocupação do espaço livre entre os poros, pelas partículas cerâmicas. Para maiores concentrações de cerâmico, a microestrutura esferulítica da fase  $\beta$  desaparece pelas mesmas razões apontadas previamente para o material de fase  $\alpha$ , isto é, prejudicando o crescimento das esferulites devido à presença das partículas cerâmicas. A formação de agregados é também observada na matriz polimérica (ilustração 2.2 b) e d)). Confirma-se que o papel do tamanho das partículas cerâmicas desempenha um papel importante na formação destes agregados, uma vez que os mesmos apresentam dimensões maiores para tamanhos de partículas maiores.

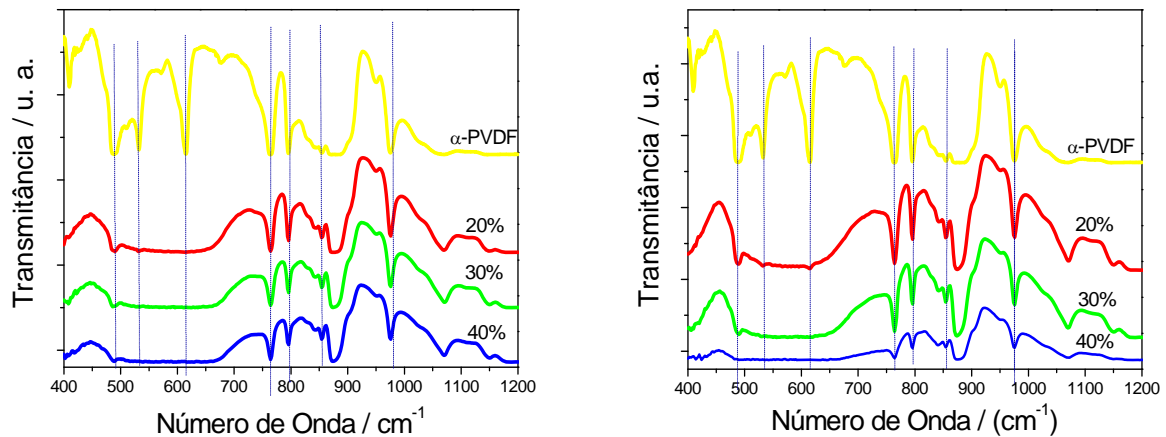




**Ilustração 2.2** – – Imagens MEV da superfície dos compósitos de  $\beta$ -PVDF/PZT com: a) 10 % de PZT,  $\phi=0,84 \mu\text{m}$ ; b) 40 % de PZT,  $\phi=0,84 \mu\text{m}$ ; c) 10% de PZT,  $\phi=2,35 \mu\text{m}$ ; d) 40 % de PZT,  $\phi=2,35 \mu\text{m}$

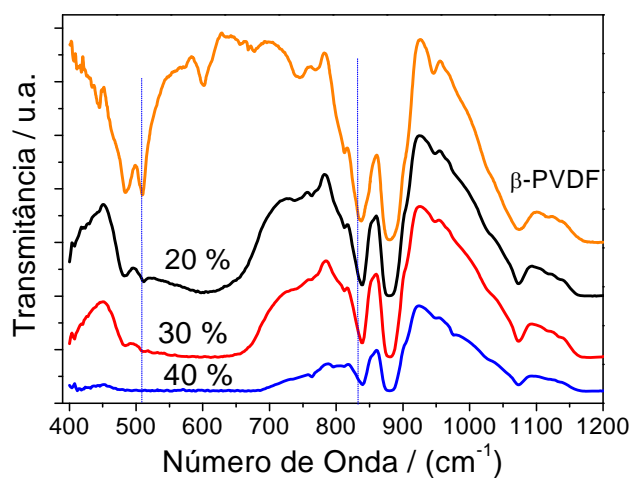
### 2.3.2 Fase polimérica

Os gráficos da espectroscopia de infravermelho para o  $\alpha$ -PVDF e para o  $\alpha$ -PVDF/PZT com tamanho de partícula de  $0,84 \mu\text{m}$  e com diferentes quantidades de fracção volúmica de PZT estão apresentados na ilustração 2.3. As amostras puras de PVDF revelam absorções para as bandas de  $408, 532, 614, 764, 796, 855$  e  $976 \text{ cm}^{-1}$ , típicas da fase  $\alpha$  do PVDF [23] (indicadas na ilustração 2.3). Não são observados quaisquer traços da fase  $\beta$  do polímero ou de uma outra fase [23,24]. O PZT absorve fortemente para números de onda abaixo dos  $700 \text{ cm}^{-1}$ , com picos de absorção largos, típicos do modo de estiramento  $\text{BO}_6$  para  $600\text{-}840 \text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a formação do octaedro  $\text{BO}_6$  com ( $\text{B} = \text{Ti/Zr}$ ) [25-27] para números de onda abaixo dos  $700 \text{ cm}^{-1}$ , tornando a identificação das bandas de absorção, abaixo deste número de onda, dificultadas para compósitos com conteúdos de cerâmico superiores a 20 %. Contudo, nos domínios entre  $700$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , é possível observar, para os compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT, a presença de bandas de absorção características da fase do  $\alpha$ -PVDF ( $408, 532, 614, 764, 796, 855$  e  $976 \text{ cm}^{-1}$ ) e as bandas características da fase  $\beta$  ( $510$  e  $976 \text{ cm}^{-1}$ ) ou da fase  $\gamma$  ( $431, 776, 812$  e  $833 \text{ cm}^{-1}$ ) [23]. Para além do mais, não foram observados novos picos ou picos de variação energética nos espectros de EIVTF dos compósitos com respeito aos espectros das amostras simples, sugerindo que não existem ligações químicas entre o polímero e as partículas cerâmicas introduzidas.



**Ilustração 2.3 - Espectro de EIVTF para  $\alpha$ -PVDF/PZT para partículas com diâmetro: a)  $\phi=1,68 \mu\text{m}$  e  $\phi=2,35 \mu\text{m}$**

Estes resultados foram observados para todos os compósitos com a mesma matriz polimérica ( $\alpha$ -PVDF), revelando que a cristalização a partir da solução com adição de pó cerâmico em diferentes percentagens em volume não interfere com a fase cristalina da matriz polimérica. Embora as partículas cerâmicas não tenham interação relevante no polímero, a sua presença não tem efeito na fase cristalina do polímero PVDF. A fase do polímero depende, tal como no material puro, nas condições de processamento em função da temperatura [19,22,24].



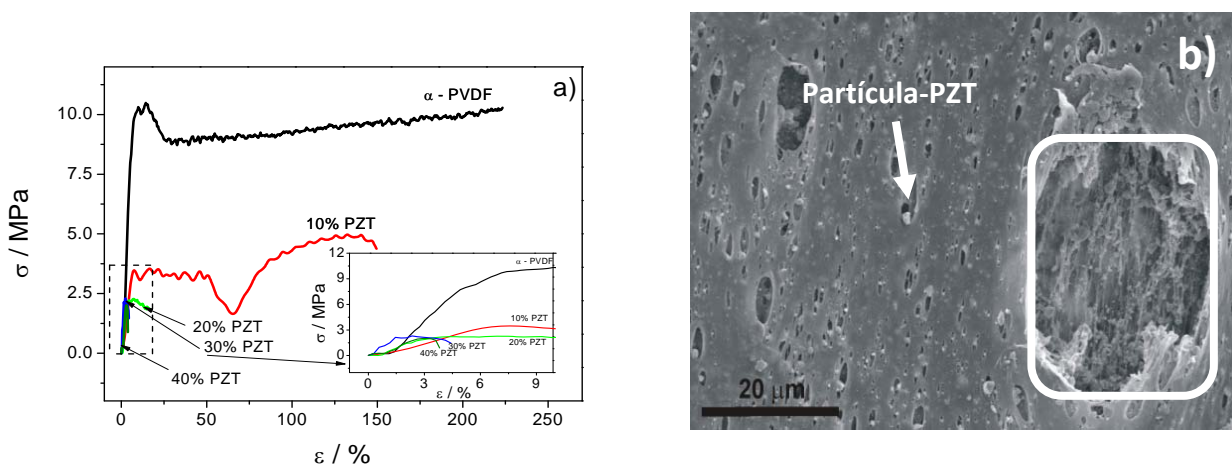
**Ilustração 2.4 - Espectro de EIVTF para  $\beta$ -PVDF/PZT para partículas com diâmetro de  $1,68 \mu\text{m}$**

Os resultados da EIVTF para o  $\beta$ -PVDF puro e para os compósitos de  $\beta$ -PVDF/PZT (ilustração 2.4) revelam que as amostras apenas apresentam bandas características de absorção típica da matriz polimérica da fase  $\beta$  (510 e 840  $\text{cm}^{-1}$ ). Uma vez mais, pode observar-se que o PZT absorve fortemente para números de onda abaixo dos 700  $\text{cm}^{-1}$ . A adição de pó cerâmico de PZT, para as percentagens estudadas neste trabalho, não altera a fase cristalina do PVDF, apesar de modificar a morfologia esferulítica. A fase é determinada pelas condições de processamento, isto é, pela temperatura de cristalização.

### 2.3.3 Características mecânicas

É importante estudar a evolução das propriedades mecânicas dos compósitos, ao mesmo tempo que influenciam os desempenhos dos filmes, isto é, tendo em vista futuras aplicações para sensores e actuadores. Foram efectuadas medidas mecânicas nas amostras compósitas de PVDF/PZT. O comportamento mecânico quase estático é representado na ilustração 2.5.

As características principais das curvas de tensão-deformação são dominadas pelas propriedades mecânicas do polímero, revelando que todas as amostras possuem regime elástico, empençoamento e deformação rígida à medida que a deformação aumenta [28-30]. É observada uma tensão máxima seguida de uma atenuação e um patamar plástico que se torna menor com aumento da quantidade das partículas de PZT. À medida que a secção linear diminui, o patamar plástico corresponde a um estágio de deformação rígida. Este processo de deformação pode relacionar-se qualitativamente com a deformação macroscópica do polímero [31] influenciado pelas variações micro estruturais correspondentes, criadas pela existência de partículas cerâmicas dentro da matriz polimérica (ilustrações 2.1 e 2.5).



**Ilustração 2.5 - a)** Curva de tensão-deformação (a 80°C) em função da fracção volúmica de PZT para  $\alpha$ -PVDF puro e  $\alpha$ -PVDF/PZT com tamanho médio de grão igual a 0,84  $\mu\text{m}$ ; **b)** Imagem MEV da superfície duma amostra de  $\alpha$ -PVDF/PZT com 10 % de material cerâmico e estirada a 80°C e com uma deformação de 65 %

O alongamento das cadeias poliméricas amorfas, seguido de deslizamento e inclinação das cadeias cristalinas lamelares e respectiva orientação do polímero, fazem com que exista um bloqueio da parte cristalina. Este facto corresponde a taxas de rigidez moderadas. Para deformações maiores, a microestrutura esferulítica é destruída e transformada numa microestrutura fibrilar. Os mecanismos de deformação microscópica são caracterizados pela transição de uma estrutura esferulítica para uma composição microfibrilar (ilustrações 2.1 e 2.5) acompanhada pelo empacotamento e destruição da morfologia lamelar [19]. Estas transformações da microestrutura provocam um deslizamento e quebra das partículas de PZT [16] à medida que a deformação aumenta. Este facto torna-se especialmente claro no caso de partículas situadas na superfície das amostras que se desligam e saltam da matriz de PVDF deixando um orifício ou uma lacuna no seu lugar. Estas lacunas aumentam de tamanho com o crescimento das deformações e levam ao surgimento de mecanismos de colapso do material.

Pode verificar-se, através da visualização da ilustração 2.5, que o aumento da fracção volúmica de partículas de PZT leva à diminuição do máximo da tensão aplicada e à ruptura através da respectiva deformação. Este facto é devido principalmente às imperfeições da microestrutura do polímero e à baixa conectividade da matriz de PVDF com o PZT, o que fere a reorganização cristalina devido à deformação e à respectiva rigidez da amostra. Este facto dá origem a uma quebra de ligações precoce e a um deslizamento de partículas cerâmicas de PZT a partir da matriz polimérica. Para além do mais, com o aumento da concentração das partículas, a fragilidade cerâmica aglomera-se e tende a separar-se, a partir da matriz polimérica, deixando para trás lacunas com maiores dimensões. Quando a tensão mecânica aumenta estas lacunas crescem, originando a ruptura do material.

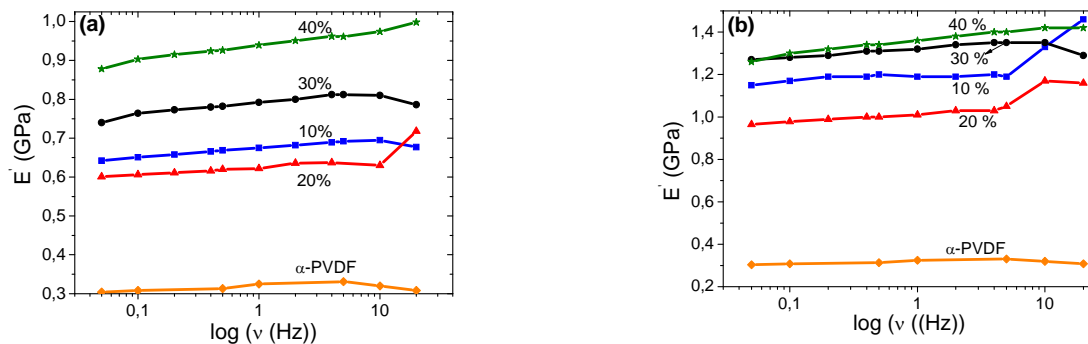
Para maiores concentrações de partículas, não é aceitável considerar que são apenas algumas partículas que saltam da matriz compósita, mas sim aglomerados de dimensões elevadas e, conseqüentemente, as estruturas vazias remanescentes apresentam dimensões significativas (ilustração 2.5 b)). Este efeito origina um valor mínimo da tensão e da deformação na quebra.

A inclusão de partículas cerâmicas com diferentes tamanhos tem o efeito de reduzir as propriedades mecânicas da matriz polimérica, isto porque o compósito perde algumas das suas propriedades de deformabilidade polimérica (tabela 2.1). Não obstante, para concentrações superiores a 40 % de conteúdo cerâmico, a amostra ainda se mantém, embora altamente diminuída relativamente às características do polímero, tais como a flexibilidade e a deformabilidade referidas anteriormente. As amostras com diferente tamanho de grão cerâmico apresentam comportamento similar. A tabela 2.1 sumariza as principais características das propriedades mecânicas para os compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT com tamanho médio de grão igual a 0,84  $\mu\text{m}$ . As medidas do módulo de Young, nos ensaios de tensão-deformação, não revelam diferenças significativas respectivamente aos distintos

tamanhos de partícula. Os ensaios mecânicos-dinâmicos deram mais informações relativamente a esta propriedade.

**Tabela 2.1 - Valores dos diferentes parâmetros mecânicos dos compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT com diferentes quantidades de PZT e tamanho médio de grão de 0,86  $\mu\text{m}$**

	Módulo de Young (MPa)	Tensão de Cedência (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
$\alpha$ -PVDF/PZT	212 $\pm$ 10	9,4 $\pm$ 0,5	10,3 $\pm$ 0,6
10 % PZT	42 $\pm$ 2	3,4 $\pm$ 0,2	4,4 $\pm$ 0,2
20 % PZT	76 $\pm$ 4	2,2 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,1
30 % PZT	102 $\pm$ 5	2,1 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,1
40 % PZT	75 $\pm$ 4	1,8 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1



**Ilustração 2.6- Variação de  $E'$  com a frequência para as amostras compósitas de  $\alpha$ -PVDF/PZT a)  $\phi=0,84 \mu\text{m}$ ; b)  $\phi=2,35 \mu\text{m}$ . Os ensaios foram efectuados à temperatura ambiente e à frequência de 1 Hz**

A ilustração 2.6 revela o comportamento do módulo de restituição para o  $\alpha$ -PVDF com diferentes quantidades de partículas cerâmicas em função da frequência. Tal como esperado, o módulo de restituição ( $E'$ ) aumenta com a concentração crescente de PZT, mas este crescimento é mais pronunciado, em termos de valor máximo, para amostras com tamanho de partícula de 2,35  $\mu\text{m}$ .

O compósito de  $\beta$ -PVDF/PZT tem um comportamento similar tal como aquele descrito para o  $\alpha$ -PVDF/PZT. Em ambos os casos, o facto do módulo elástico dos compósitos, contendo 10 % de PZT, ser superior aos de 20 % de PZT, é considerado significativo e pode ser atribuído à transição entre a morfologia caracterizada por uma matriz polimérica contínua, com partículas dispersas actuando como reforços contíguos, sendo que pelo menos parte do polímero está disperso entre os aglomerados de partículas cerâmicas (ilustração 2.1), o que produz um decréscimo abrupto no grau de cristalinidade (ver abaixo).

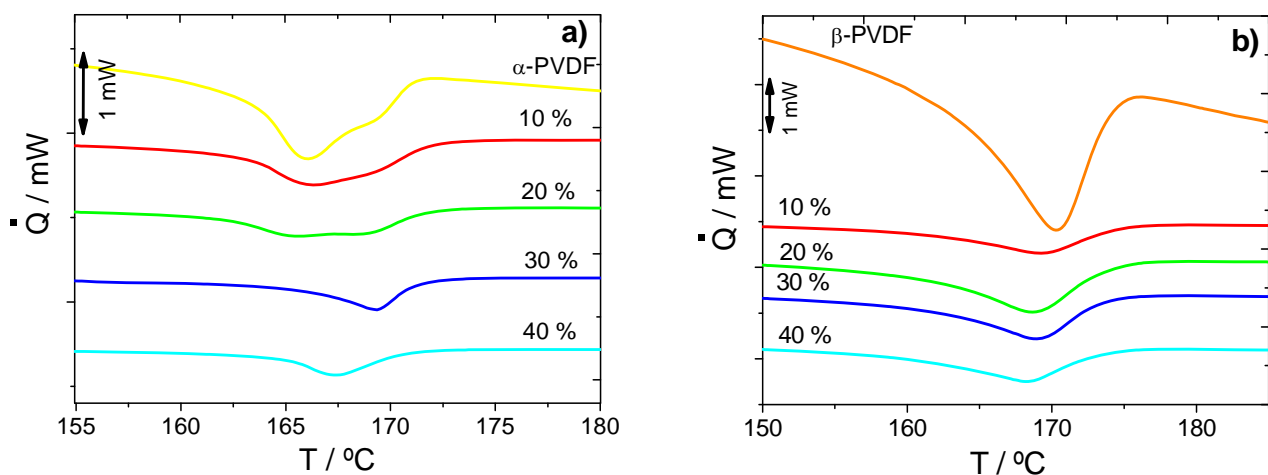
### 2.3.4 Comportamento mecânico e grau de cristalinidade

As medições de CDV foram efectuadas em todas as amostras compósitas com o objectivo de estudar a influência da concentração das partículas de PZT no grau de cristalinidade e na temperatura de fusão dos mesmos microcompósitos.

A ilustração 2.7 a) revela termogramas CDV com os compósitos de PVDF/PZT nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

As medições dos termogramas da temperatura nas amostras de  $\beta$ -PVDF revelam um único pico largo endotérmico, surgindo nos compósitos ligeiramente modificado para temperaturas mais baixas. Este efeito pode relacionar-se com pequenas mudanças na espessura das lamelas, formadas durante a cristalização, a partir da solução de  $\beta$ -PVDF, a 60 °C, devido a mudanças na cinética de cristalização evidenciadas na presença de partículas cerâmicas.

O comportamento do  $\alpha$ -PVDF é mais complicado. A fusão do  $\alpha$ -PVDF puro revela dois picos endotérmicos. É relevante notar que mesmo a presença de uma pequena fracção do polímero, na fase  $\beta$ , convertida a 120 °C, pode ser apresentada a partir de ensaios de EIVTF. Mesmo numa caracterização simples, a 10 °C/min, não é possível discriminar o aparecimento dos dois picos, correspondentes à presença da distribuição bimodal dos tamanhos do cristal, ou à recristalização durante os ensaios de CDV, através de um scan de aquecimento próprio [32]. Os processos de fusão parecem inalterados nos compósitos contendo PZT, em quantidade superiores a 20%, mas é bastante diferente para amostras com elevado conteúdo de partículas cerâmicas, tal como amostras cristalinas que são formadas nos espaços confinados entre as interfaces das micropartículas.



**Ilustração 2.7 - Termogramas CDV para as amostras compósitas com diferentes quantidades de PZT: a)  $\alpha$ -PVDF/PZT com  $\phi=1,68 \mu\text{m}$ ; b)  $\beta$ -PVDF/PZT com  $\phi=0,84 \mu\text{m}$**

A influência das partículas de PZT é também evidenciada no grau de cristalização do polímero. O grau de cristalização ( $\Delta X_{\text{cristalização}}$ ) das amostras foi calculado a partir da equação 2.1.

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100}} \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão dos compósitos e  $\Delta H_{100}$  é a entalpia de fusão para uma amostra 100 % cristalina de PVDF puro. O valor de  $\Delta H_{100}$  é de  $93,07 \text{ Jg}^{-1}$  e  $103,4 \text{ Jg}^{-1}$ , para as amostras puras de  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF, respectivamente [28,33].

Para realizar os cálculos necessários, os valores obtidos foram normalizados tendo em conta a massa do polímero, presente nas amostras e a taxa de temperatura. Os resultados são apresentados na tabela 2.2 para os compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT. Ambos os valores e comportamento generalizado são similares aos dos compósitos de  $\beta$ -PVDF/PZT.

Pode ser observado na tabela 2.2 que o grau de cristalinidade é menor em compósitos do que no  $\alpha$ -PVDF puro, 45,5 %, e diminui com o aumento da quantidade de PZT. O comportamento é independente da matriz polimérica e do tamanho médio de partícula. Estes resultados reforçam ainda a ideia de que a inclusão de partículas cerâmicas piezoelétricas não afecta a fase cristalina do PVDF presente nos compósitos, mas apenas o grau de cristalinidade relacionado com a mudança da nucleação e da cinética polimérica, com a cristalização imperfeita do polímero nas regiões entre as interfaces e as partículas cerâmicas, e com a cristalização de uma parte do polímero em domínios confinados entre as partículas cerâmicas.

**Tabela 2.2 - Grau de cristalinidade dos compósitos de  $\alpha$ -PVDF com diferentes quantidades e tamanhos de PZT. O grau de cristalinidade do  $\alpha$ -PVDF é 45,5 %**

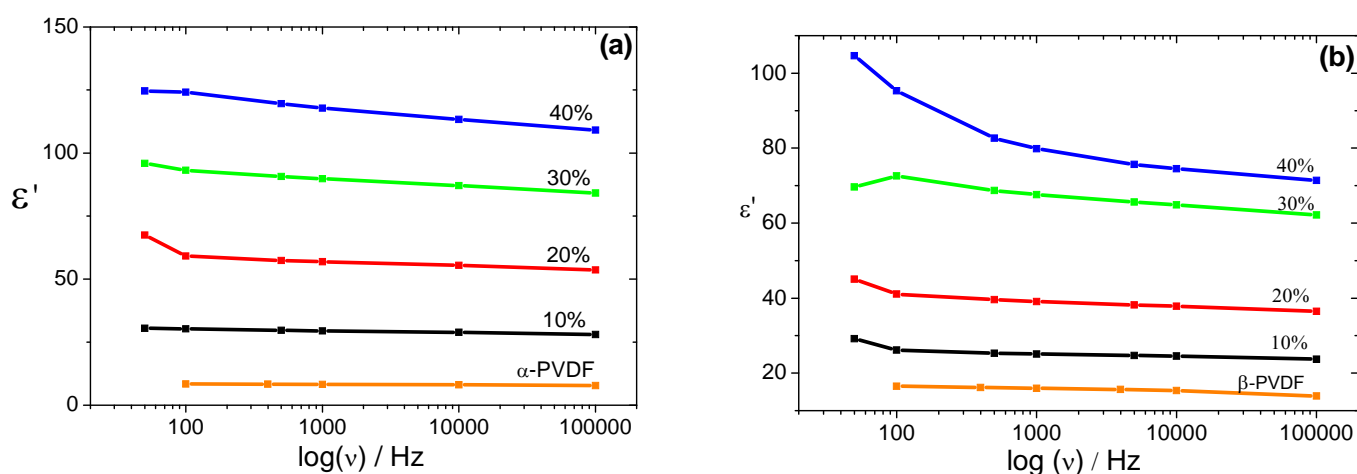
Tamanho de grão Quantidade de PZT	$\phi = 0,84 \mu\text{m}$ $\Delta X_c(\%)$	$\phi = 1,68 \mu\text{m}$ $\Delta X_c(\%)$	$\phi = 2,35 \mu\text{m}$ $\Delta X_c(\%)$
10 % PZT	40±2	45±2	38±2
20 % PZT	33±2	36±2	35±2
30 % PZT	32±2	31±2	27±1
40 % PZT	26±1	27±1	26±1

O efeito principal da adição de partículas cerâmicas de PZT na matriz polimérica é esperado nas propriedades electroactivas do material estudado. Em particular, revelam mudanças relevantes obtidas na constante dielétrica devido à elevada constante do material cerâmico [24].

### 2.3.5 Comportamento dielétrico

A ilustração 2.8 revela as variações de  $\epsilon'$  com o logaritmo da frequência para as amostras de  $\alpha$ -PVDF/PZT com  $\phi = 1,68 \mu\text{m}$  e para  $\beta$ -PVDF/PZT com  $\phi = 0,84 \mu\text{m}$ .

Em todos os casos, para as amostras com matriz nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF, o comportamento com a frequência da constante dielétrica não é significativamente afectado pela presença das partículas cerâmicas, mas pode ser observado um aumento de  $\epsilon'$  com o crescimento da fracção volúmica das partículas de PZT. Por outro lado, o valor máximo obtido para os compósitos é ainda bastante mais pequeno para aqueles obtidos para o cerâmico puro ( $\approx 800$ ) [24].



**Ilustração 2.8 - Variação de  $\epsilon'$  com o  $\log(\nu)$  para as amostras de PVDF/PZT com diferentes fracções volúmicas de partículas cerâmicas: a)  $\alpha$ -PVDF/PZT e  $\phi = 1,68 \mu\text{m}$  e b)  $\beta$ -PVDF/PZT com  $\phi = 0,84 \mu\text{m}$**

Os valores máximos da constante dielétrica para o mesmo conteúdo e tamanho de grão são ligeiramente superiores para a matriz de  $\alpha$ -PVDF (ilustração 2.8).

O tamanho das partículas cerâmicas é relevante para os valores finais de  $\epsilon'$  relativos aos compósitos, sendo os valores de  $\epsilon'$  ligeiramente superiores para tamanhos de PZT mais pequenos. Pode concluir-se que a principal influência no valor da constante dielétrica é devida às inclusões cerâmicas [12,14,15], sendo a fracção de volume cerâmico a principal responsável pelo valor da constante dielétrica do compósito. Por outro lado, os efeitos devidos à polaridade da matriz polimérica (fase  $\alpha$  ou  $\beta$ ) tal como o tamanho da partícula, também influenciam a resposta dielétrica. Foi abordado num outro artigo nosso [34] um estudo detalhado, teórico e experimental, tendo em conta a dependência da frequência e da temperatura no comportamento e nas propriedades dinâmicas-mecânicas dos compósitos.



## 2.4 CONCLUSÕES

Foram processados filmes compósitos de PVDF/PZT, finos e altamente flexíveis, com PVDF nas suas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Formaram-se agregados de micropartículas nos compósitos com mais de 20 % de pó de PZT, independentemente da fase cristalina da matriz polimérica.

A inclusão de partículas cerâmicas não tem um papel predominante na fase cristalina do PVDF formada no compósito. Tal como no polímero puro, apenas a temperatura de processamento do material determina a fase deste. Por outro lado, a presença de partículas influencia determinantemente o comportamento e a evolução da cristalização: para volumes superiores a 20 % ou maiores, o polímero não cristaliza numa estrutura esferulítica uma vez que o crescimento do cristal é prejudicado pela presença das inclusões. O tamanho das inclusões e a fase do polímero não afectam relevantemente a microestrutura dos compósitos. A fusão dos cristais de PVDF nos compósitos segue a mesma tendência observada no polímero puro com excepção dos compósitos de  $\alpha$ -PVDF com altos conteúdos de cerâmico.

As propriedades mecânicas das amostras são dominadas pelas características principais das curvas de tensão-deformação da matriz polimérica, mas o módulo de Young, a tensão efectiva e a magnitude dos valores da ruptura são fortemente afectadas pela presença das partículas cerâmicas, à medida que o crescimento do conteúdo cerâmico origina uma quebra precoce das ligações e um deslizamento das partículas de PZT e aglomerados a partir da matriz polimérica.

O valor de  $\varepsilon'$  para os compósitos aumenta com o crescimento da fracção volúmica das partículas de PZT. Embora o efeito predominante da fracção volúmica do cerâmico, as características da fase polimérica cristalina e o tamanho médio das partículas têm um papel fundamental na resposta dieléctrica dos compósitos.

## 2.5 REFERÊNCIAS

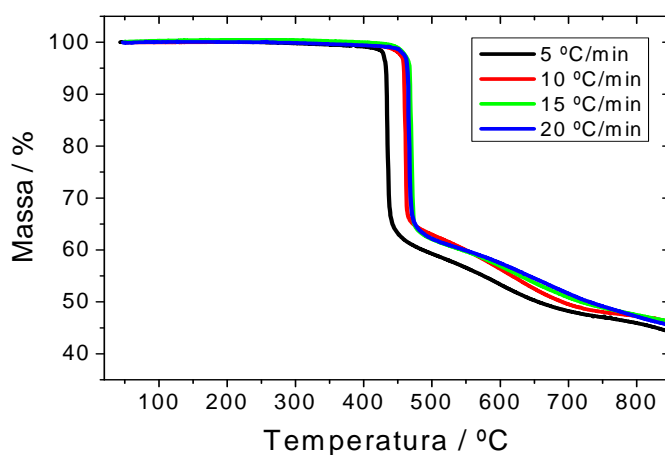
- [1] P. Kantha, K. Pengpat, P. Jarupoom, U. Intatha, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, *Current Applied Physics* (2009) 9 460–466.
- [2] B.K. Bammannavar, L.R. Naik, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2009) 321 382–387.
- [3] A.Z. Simões, L.S. Cavalcante, E. Longo, J.A. Varela, C.S. Riccardi, B. Mizaikoff, *Applied Physics Letters* (2007) 90 082910–082912.
- [4] G. Pedrini, J. Gaspar, T. Wu, W. Osten, O. Paul, *Optics and Lasers in Engineering* (2009) 47 203–210.
- [5] N.Wang, X. Li, Y.Wang, X. Quan, G. Chen, *Chemical Engineering Journal* (2009) 14630–35.
- [6] G.M. Odegard, *Acta Materialia* (2004) 52 5315–5330.
- [7] B. Hilczer, J. Kulek, E. Markiewicz, M. Kosec, B. Mali, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2002) 305 167–173.
- [8] C.J.Dias, D.K.Das-Gupta, *IEEE – Dielectrics and Electrical Insulation* (1996) 3 706–734.
- [9] B. Su, T.W. Button, *Journal of Materials Processing Technology* (2009) 209 153–157.
- [10] A. Chowdhury, M.A. Khan, C. James, S.J. Milne, *Materials Chemistry and Physics* (2009) 113 135–139.
- [11] E.C.F. Souza, A.Z. Simões, M. Cilense, E. Longo, J.A. Varela, *Materials Chemistry and Physics* (2004) 88 155–159.
- [12] T. Bhimasankaran, S.V. Suryanarana, G. Prasad, *Current Science* (1998) 74 967–976.
- [13] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, *Materials Research Bulletin* (1978) 13 525–536.
- [14] T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, *Journal of Applied Physics* (1979) 50 4904–4913.
- [15] T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama, *Journal of Applied Physics* (1982) 53 4328–4332.
- [16] S.P. Marra, K.T. Ramesh, A.S. Douglas, *Composites Science and Technology* (1999) 59 2163–2173.
- [17] V. Sencadas, R. Gregorio Jr., S. Lanceros-Mendez, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2006) 352 2226–2229.
- [18] R. Gregorio Jr., M. Cestari, *Journal of Applied Polymers: B: Polym Physics* (1994) 32 859–870.

- [19] V. Sencadas, R. Gregorio, S. Lanceros-Mendez, *Journal of Macromolecular ScienceB: Physics* (2009) 48 514–525.
- [20] R. Gregorio Jr., E.M. Ueno, *Journal of Materials Science* (1999) 34 4489–4500.
- [21] C. Mancarella, E. Martuscelli, *Polymer* (1977) 181240–1242.
- [22] M.P. Silva, V. Sencadas, G. Botelho, A.V. Machado, A.G. Rolo, J.G. Rocha, S. Lanceros-Méndez, *Materials Chemistry and Physics* (2010) 122 87–92.
- [23] R. Gregorio Jr., *Journal of Applied Polymer Science* (2006) 100 3272–3279.
- [24] R. Gregorio Jr, M. Cestari, F.E. Bernardino, *Journal of Materials Science* (1996) 31 2925–2930.
- [25] F.M. Pontes, E.R. Leite, M.S.J. Nunes, D.S.L. Pontes, E. Longo, R. Magnani, P.S. Pizani, J.A. Varela, *Journal of the European Ceramic Society* (2004) 24 2969–2976.
- [26] Chen, W. Zhu, T. Yu, X. Chen, X. Yao, R.G. Krishnan, *Surface and Coatings Technology* (2003) 167 245–248.
- [27] L.S. Cavalcante, M. Anicete-Santos, F.M. Pontes, I.A. Souza, L.P.S. Santos, I.L.V. Rosa, M.R.M.C. Santos, L.S. Santos-Júnior, E.R. Leite, E. Longo, *Journal of Alloys and Compounds* (2007) 437 269–273.
- [28] V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez, J.F. Mano, *Thermochimica Acta* (2004) 424 201–207.
- [29] E.L. Nix, L. Holt, J.C. McGrath, I.M. Ward, *Ferroelectrics* (1981) 32 103–114.
- [30] A.M. Vinogradov, F. Holloway, *Ferroelectric* (1999) 226 169–181.
- [31] C.M. Costa, V. Sencadas, I. Pelicano, F. Martins, J.G. Rocha, S. Lanceros-Mendez, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2008) 354 3871–3876.
- [32] A.A. Minakov, D.A. Mordvintsev, *Polymer* (2004) 45 (11) 3755–3763.
- [33] A.J. Lovinger, in: I.D.C. Basset (Ed.), *Developments in Crystalline Polymers*, Applied Science, London, 1982.
- [34] S. Firmino Mendes, C.M. Costa, V. Sencadas, A. Ferreira, R. Gregorio Jr., J.L. GómezRibelles, S. Lanceros-Méndez, *Applied Physics A* (2009) 96899–909.



## CAPÍTULO 3

**DEGRADAÇÃO TÉRMICA DOS COMPÓSITOS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/Pb(Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>)O<sub>3</sub> EM FUNÇÃO DO TAMANHO DO CERÂMICO E DA SUA CONCENTRAÇÃO.**



- Este Capítulo foi baseado na seguinte publicação:

S. Firmino Mendes, C.M., Costa, V. Sencadas, M. Pereira, R. Gregório Jr., S. Lanceros-Méndez. Thermal degradation of poly(vinilideno fluoride)/Pb(Zr<sub>0,53</sub>Ti<sub>0,47</sub>)O<sub>3</sub> composites as function of ceramic grain size and concentration. J. Non-Crystalline Solids (2012), *submetido*.

### 3.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros compósitos são amplamente utilizados nas aplicações contemporâneas, tal como na construção civil, em produtos de consumo e nos transportes. As propriedades finais dos polímeros compósitos são fortemente influenciadas pela dimensão das partículas, pela sua forma e concentração, bem como a área específica da superfície e a microestrutura da fase dispersa. O interesse crescente no desenvolvimento nos compósitos polímero-cerâmico tem sido recentemente observado [1,2]. Compósitos Ferroeléctricos (FE) cerâmico-polímero consistem numa fase cerâmica ferroeléctrica dispersa numa matriz polimérica dieléctrica [3,5]. Estes materiais compósitos combinam as melhores propriedades dos cerâmicos FE (elevados coeficientes piezoeléctricos, baixas perdas dieléctricas e mecânicas, boas propriedades térmicas, e amplo domínio da constante dieléctrica) com as vantagens das propriedades poliméricas (baixa densidade, alta resistividade, alta flexibilidade e adaptabilidade a vários formatos e baixos custos de processamento material) [3,5]. Nos compósitos materiais, ao mesmo tempo que é importante reconhecer as propriedades dos materiais, é também relevante conhecer a conectividade em que as fases estão interligadas. Newnham et al. [6] foram os primeiros a aplicarem o termo conectividade, que indica em quantas fases diferentes o compósito está interconectado com os outros materiais. Os micro e nanocompósitos, com uma fase cerâmica dieléctrica embebida numa matriz polimérica, têm sido estudados ao longo de vários anos, sendo uma área de investigação importante devido ao interesse revelado no aumento da permitividade dieléctrica dos compósitos, através da incorporação de partículas cerâmicas altamente dieléctricas e, por conseguinte, melhorando substancialmente as propriedades electroactivas [3-5,7]. O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é usado largamente na indústria de polímeros devido às suas propriedades mecânicas e eléctricas, elevada durabilidade e boa resistência à corrosão [8,9]. O PVDF é também usado amplamente na investigação devido às suas propriedades piroeléctricas e piezoeléctricas dentro dos vários sistemas poliméricos. Estas propriedades são a origem de várias aplicações, especialmente no campo da microelectrónica, nos dispositivos e tecnologias envolvendo sensores e actuadores [8,9]. O PVDF apresenta quatro diferentes polimorfismos, conhecidas por fases:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ , sendo a fase  $\beta$  aquela com melhores propriedades ferroeléctrica e piezoeléctricas. Habitualmente, a fase  $\beta$  do PVDF é obtida por estiramento do  $\alpha$ -PVDF, a temperaturas entre os 70 °C e os 100 °C e para razões de estiramento entre 2 e 5 [10-12]. O conteúdo da fase de PVDF electroactiva e grau de cristalinidade são influenciadas pela razão de estiramento e pela temperatura [10-12], que, por seu turno, afectam a resposta electroactiva do polímero [13]. O Titanato Zirconato de Chumbo,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , PZT, cristaliza numa estrutura perovskita [14]. O diagrama de fases é complexo, sendo uma das mais interessantes características da existência da vizinhança da fase morfotrópica (MPB) em que, uma região de fase cristalina romboédrica, rica em átomos de Zr, e uma região de fase cristalina tetragonal, rica em átomos de Ti, coexistem. À temperatura ambiente, a MPB está situada na região entre  $\text{Zr/Ti} = 53/47$  [15,16]. No limite da MPB as respostas dieléctricas e piezoeléctricas do material cerâmico atingem os valores mais elevados.

Dentro deste contexto, um dos meios mais promissores para aumentar as propriedades dieléctricas e piezoeléctricas de uma matriz polimérica, sem comprometer as propriedades mecânicas, é produzindo polímeros baseados em micro e nanocompósitos derivados do polímero electroactivo com partículas inorgânicas de PZT [17]. Estes compósitos revelam grande interesse tecnológico ao mesmo tempo que podem ser processados na forma de filmes electroactivos finos e flexíveis com aplicações electrónicas advindas das elevadas constantes dieléctricas.

A degradação dos polímeros e compósitos incluem mudanças nas estruturas químicas e nas propriedades físicas devido a tensões químicas e físicas provocadas por reacções químicas, envolvendo quebra de ligações nas cadeias moleculares [18]. Um dos factores mais comuns que levam à degradação do polímero e dos compósitos é a temperatura. Além do mais, estudos de degradação térmica podem levar a um melhor aprofundamento das interacções das diferentes fases nos materiais compósitos. No que toca ao PVDF, a relação entre os polímeros processados, seus defeitos e degradação térmica, tem sido abordadas na literatura científica, concluindo que a cristalinidade da fase cristalina do polímero não são parâmetros importantes na degradação térmica dos mesmos materiais. [18]. Além disso, os defeitos nas cadeias de PVDF são o factor principal que afecta a degradação térmica do polímero [18]. Além do mais, o material apresenta boa estabilidade molecular e electroactiva contra a fotodegradação [19]. Os efeitos das micro e nano inclusões da matriz polimérica ainda não são completamente compreendidos e dependem profundamente nas características da matriz polimérica e das inclusões. Por exemplo, Liau et al. Estudou a degradação térmica de um compósito constituído por um polímero com inserção de inclusões cerâmicas. Foi demonstrado que as inclusões cerâmicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{AlN}$  aceleram a degradação térmica dos materiais compósitos quando comparados com as matrizes poliméricas do poli (vinil butiral), PVB [20]. Ao invés, a análise termogravimétrica dos nanocompósitos de sílica-epóxi revelam que a introdução de sílica, em nano-escala, inserida nas resinas epóxi, melhora a estabilidade térmica e reduz a sua taxa de perda mássica [21]. Com respeito ao PVDF, Campos et al. estudaram o efeito das inclusões de partículas de  $\text{CaCO}_3$  e constataram que as inclusões de partículas cerâmicas aumentam a estabilidade térmica da matriz polimérica [22]. Apesar da importância do conhecimento do desempenho dos materiais e das respectivas limitações dentro da sua aplicabilidade, não existem estudos sistemáticos na degradação térmica dos compósitos; deste modo, as tendências gerais e os comportamentos termogravimétricos ainda estão por descrever.

O propósito deste trabalho é de compreender de que forma as dimensões das inclusões e o seu respectivo conteúdo afectam a degradação térmica do material e a cinética da degradação térmica do material dos filmes compósitos de PVDF/PZT e consequentemente abrir explicações relativamente às interacções polímero-cerâmico. Neste sentido, a degradação térmica dos microcompósitos de PVDF/PZT foi medida, analisada e discutida, debaixo de uma atmosfera de Azoto, de acordo com a teoria de Ozawa-Flynn-Wall.

### 3.2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Os parâmetros cinéticos da degradação térmica podem usar-se quantitativamente para caracterizar a estabilidade térmica de um polímero ou de um compósito. O modelo genérico para a decomposição térmica dum composto de um sistema homogéneo segue a seguinte formulação [18, 23]:

$$\partial\alpha/\partial k = k(T)f[\alpha(t)] \quad (\text{equação 3.1})$$

Onde  $\alpha$  representa o grau de conversão da amostra sujeita a processos de degradação, definida pela equação 3.2:

$$\alpha = \frac{w_0 - w_{(t)}}{w_0 - w_{\infty}} \quad (\text{equação 3.2})$$

Onde  $w_0$ ,  $w_t$  e  $w_{\infty}$  são os pesos das amostras antes da degradação, para o tempo  $t$  e após degradação completa, respectivamente. A constante de proporcionalidade directa  $k(T)$  sofre alterações com a variação de temperatura de acordo com a equação de Arrhenius [23].  $f(\alpha)$  representa o resultado líquido dos passos elementares, uma vez que a degradação polimérica é geralmente uma reacção em cadeia. É, por isso, uma função que trata a evolução térmica, à medida que a degradação do material ocorre, concomitantemente com reacções da cadeia polimérica. Para as reacções do estado sólido temos  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ,  $n$  é a ordem da reacção, que é assumida como constante durante o processo de degradação [23].

O método de conversão de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [24, 25] é um método que assume que a função de conversão  $f(\alpha)$  não se altera com a taxa de aquecimento, para quaisquer valores do grau de conversão  $\alpha$ . Este método envolve a medição de temperaturas correspondentes a valores fixos de  $\alpha$ , a partir dos valores experimentais e a diferentes taxas de aquecimento  $\beta$ . Neste formalismo temos, através da equação 3.3:

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_{act}}{R} - \ln f(\alpha) - \frac{E_{act}}{RT} \quad (\text{equação 3.3})$$



Onde  $A$  é um factor pré exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_{\text{act}}$  é a energia de activação do processo,  $R$  a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura. Se os valores calculados são os mesmos para os vários valores de  $\alpha$ , pode concluir-se a existência de apenas um processo da reacção. Pelo contrário, uma mudança na  $E_{\text{act}}$  com crescente grau de conversão é uma indicação dum mecanismo complexo da reacção, o que invalida a separação das variáveis envolvidas pela análise OFW [26]. Este método é uma ferramenta eficiente para estudar a cinética da degradação através dos dados termogravimétricos obtidos aquando do estudo dos processos da degradação térmica dos polímeros. Este método permite adicionalmente a determinação da energia de activação sem anteriormente ter conhecimento da ordem da reacção em causa [27].

### 3.3 EXPERIMENTAL

Foram preparados compósitos de PVDF com PZT [ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ ] através da dispersão de pó cerâmico numa solução de PVDF em dimetilacetamida (DMA) nas condições explicadas no capítulo anterior [28]. A concentração inicial da solução foi de 0,2 g de PVDF (*Forafon F4000-Atochen*) por mL de DMA. O tamanho médio das partículas de PZT utilizadas neste estudo foi de 0,86  $\mu\text{m}$ , 1,65  $\mu\text{m}$  e 2,35  $\mu\text{m}$ .

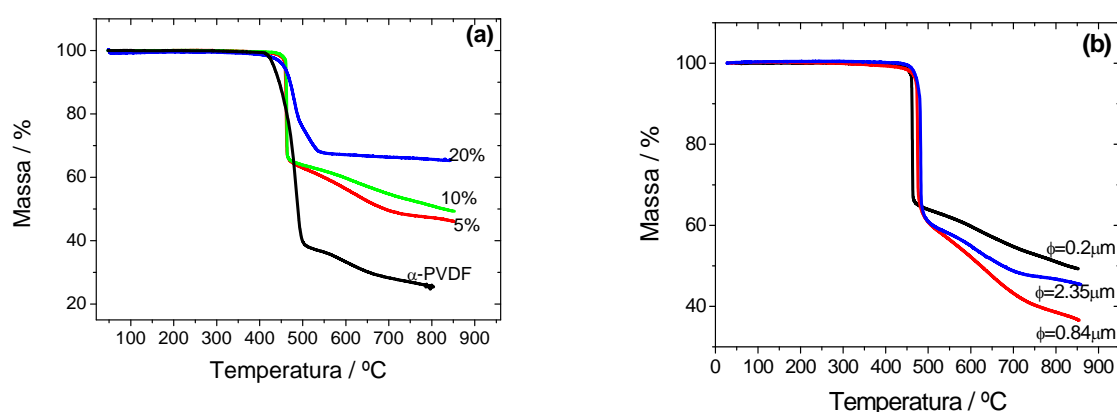
Foram obtidos filmes, com a espessura aproximada de 30  $\mu\text{m}$ , espalhando a suspensão numa placa de vidro que foi mantida à temperatura de 65 °C ou 120 °C durante 1 hora; este período de tempo é suficiente para que se efectue a evaporação total do solvente. Após a evaporação do solvente, as amostras foram fundidas a 220 °C, durante 10 minutos, removendo-as do forno e arrefecidas à temperatura ambiente. Depois deste procedimento, a fase cristalina presente na amostra é a de  $\alpha$ -PVDF [10, 17]. A fracção volúmica do cerâmico variou de 5 a 40 %. Compósitos com conteúdos de inclusões superiores a 40 % não foram usados para garantir a conectividade 0-3 e para manter a alta flexibilidade dos filmes [28].

A Análise Termogravimétrica (ATG) foi desenvolvida utilizando um aparelho de *Parys 1 TGA – Perkin-Elmer*, montado com atmosfera de Azoto e fornecido a uma taxa de fluxo constante de 50  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . As amostras foram suportadas por cadinhos com a capacidade de 60  $\mu\text{L}$ , sendo posteriormente sujeitas a diferentes taxas de aquecimento; desde  $5,0 \pm 0,1$  a  $30,0 \pm 0,4$  °C. $\text{min}^{-1}$ , entre 30 e 900 °C.

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para avaliar a estabilidade térmica e a degradação do polímero PVDF e dos compósitos PVDF/PZT utilizou-se a análise termogravimétrica, ATG. A ilustração 3.1 a) mostra os dados da ATG obtidos para a matriz compósita do  $\alpha$ -PVDF, com diferentes quantidades de cerâmico PZT e com tamanho médio de partícula de 0,2  $\mu\text{m}$ . A ilustração 3.1 b) revela os dados da ATG para amostras com 10 % de PZT em diferentes percentagens. Em ambos os casos, a taxa de aquecimento foi de 20 °C. Pode observar-se que em ambos os gráficos, o

tamanho do grão e o conteúdo de partículas afectam a degradação do polímero. Todas as amostras encontram-se estáveis, para temperaturas entre 400 e 550 °C, dependendo da concentração e do tamanho do grão. Quando esta temperatura é atingida, a degradação ocorre em dois segmentos, com evidente perda de massa. O segmento de degradação principal, visível entre os 420 e os 490 °C, antecede um segundo passo de degradação, observado cerca dos 550 °C para o polímero puro, e para o compósito em análise, com concentrações de 10 %. Nenhuma desidratação é encontrada cerca dos 100 °C, devido à natureza hidrofóbica da matriz polimérica e às partículas de cerâmico.



**Ilustração 3.1 - a) Resultados da ATG para o  $\alpha$ -PVDF, e compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT, obtidos a 20°C.min<sup>-1</sup> para um tamanho de grão de 0,2  $\mu\text{m}$ ; b) Resultados ATG para 10 % de cerâmico e para diferentes tamanhos de partículas**

Dos processos de degradação observados nas curvas da ilustração 3.1 a), pode extrair-se informação relevante no que toca à informação da degradação térmica. Duas temperaturas relevantes são identificáveis com alguma notoriedade: (i) temperatura inicial (onset),  $T_{\text{inicial}}$  (tabela 3.1), definida como a temperatura para as quais as curvas experimentais divergem da linha tangente, antes da evolução mássica ser conduzida à degradação. e (ii) temperatura de pré-degradação,  $T_{\text{pré-degradação}}$ , que é calculada estendendo a porção da curva relativa à pré-degradação até à intercepção com a linha tangente na porção mais baixa, em degrau, que ocorre durante a degradação [29]. As temperaturas iniciais,  $T_{\text{inicial}}$ , surgem perto dos 425 °C, para o PVDF puro e entre os 460 – 465 °C para os compósitos.

**Tabela 3.1 - Temperaturas iniciais e energia de activação média, obtidas a partir dos dados da análise ATG**

PZT	Percentagem, %	$T_{\text{pré-degradação}}(1^{\circ})$ passo) (20 K.min <sup>-1</sup> ), K	$E_{\text{activação}}(1^{\circ})$ , kJmol <sup>-1</sup>	$E_{\text{activação}}(2^{\circ})$ kJmol <sup>-1</sup>	Resíduo a 700 °C (20 K.min <sup>-1</sup> ), %
<b>0,2 µm</b>	5	460	157 ± 6	69 ± 17	50
	10	461	81 ± 1	39 ± 3	55
	20	460	74 ± 6	19 ± 1	67
<b>0,84 µm</b>	10	485	93 ± 6	43 ± 12	40
	20	489	82 ± 2	24 ± 2	56
	30	491	71 ± 4	44 ± 6	63
<b>2,35 µm</b>	10	491	77 ± 3	53 ± 9	43
	20	484	109 ± 3	36 ± 10	55
	30	483	101 ± 7	42 ± 4	65

A ilustração 3.1 e a tabela 3.1 indicam, para todos os materiais, um resíduo retido cerca dos 700 °C. Para o PVDF o resíduo é de 28 %, enquanto nos compósitos com 0,2 µm de PZT o resíduo situa-se entre os 49 e 67 %.

Durante os processos de degradação térmica do PVDF, a quebra das ligações Carbono-Hidrogénio ocorrem principalmente devido ao facto da baixa energia de ligação C-H, quando comparada com a ligação C-F (410 e 460 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente) [30]. A configuração *head to tail* (H-T), uma vez activada pela remoção de uma molécula de HF, para formar um ligação dupla C = C, irá desmembrar as moléculas de HF ao longo da cadeia polimérica, provocando um processo de degradação térmica acentuado.

Os resultados revelam que existem diferenças significativas na estabilidade térmica das amostras dependendo do tamanho e da concentração do PZT. O grau de cristalinidade e conteúdo da fase dispersa não desempenham um papel determinante nos processos de degradação, à medida que a fusão ocorre 200 °C antes dos processos de degradação se iniciarem [28]. Neste sentido, as diferenças de estabilidade térmica devem relacionar-se com as reacções químicas presentes nas partículas cerâmicas inseridas na região interfacial polímero-cerâmico ou devido à remoção incompleta do solvente DMF, absorvido pelas mesmas partículas cerâmicas. Neste caso, elevadas temperaturas de degradação do DMF e reacções químicas afectas ao polímero PVDF podem afectar substancialmente os processos degradativos [31, 32].

No que diz respeito às interações polímero-cerâmico, a temperatura inicial do processo de degradação (tabela 3.1) aumenta com o tamanho do cerâmico para uma dada concentração (p.e. 10 %) e, por outro lado, é praticamente independente do conteúdo de

fase dispersa para um dado tamanho de grão. Neste sentido, a variação da temperatura inicial no processo de degradação aponta efectivamente para os efeitos da interface polímero-cerâmico (dimensão da interface e estabilidade química relativa à temperatura), que providencia uma maior estabilidade da fase polimérica, acentuam-se estes efeitos para as partículas maiores, independentemente do conteúdo de cerâmico.

### 3.4.1 Cinética da degradação

A estabilidade térmica dos compósitos poliméricos pode ser caracterizada quantitativamente através do estudo dos parâmetros cinéticos da degradação térmica. Adicionalmente, este facto ajuda na compreensão da influência da percentagem e tamanho das partículas nos processos de degradação e consequentemente remete para as interacções da matriz polimérica com a fase cerâmica dispersa. A energia de activação ( $E_{act}$ ) do processo de degradação pode ser determinada pelo método de Ozawa-Flynn-Wall [24, 25].

Aplicando várias taxas de aquecimento, este método é considerado mais apropriado para a obtenção dos parâmetros cinéticos, em vez de apenas uma taxa de aquecimento [33]. Através dos pontos da ATG e para cada taxa de aquecimento, a temperatura é estimada para cada nível de conversão específico. O gráfico da ilustração 3.2 representa várias taxas de aquecimento para amostras com 5 % de PZT e tamanho de grão de 0,2  $\mu\text{m}$ . Resultados semelhantes são obtidos para o resto dos diferentes tamanhos de grão. Numa inserção da ilustração 3.2 estão representados os pontos da análise diferencial termogravimétrica, ADTG. As curvas da ADTG são calculadas pelos declives consecutivos dos pontos TG. Neste caso particular, a temperatura de degradação máxima,  $T_{max}$ , é obtida através da posição relativa dos picos, nas curvas ADTG respectivas.

A ilustração 3.2 indica que, para todos os materiais, existe um resíduo obtido após os processos de degradação, sendo para o PVDF com 5 % PZT ( $\phi = 0,2 \mu\text{m}$ ) de 50 %.

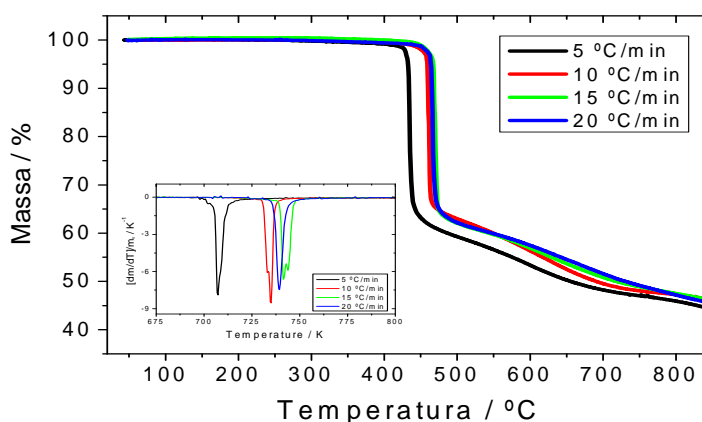
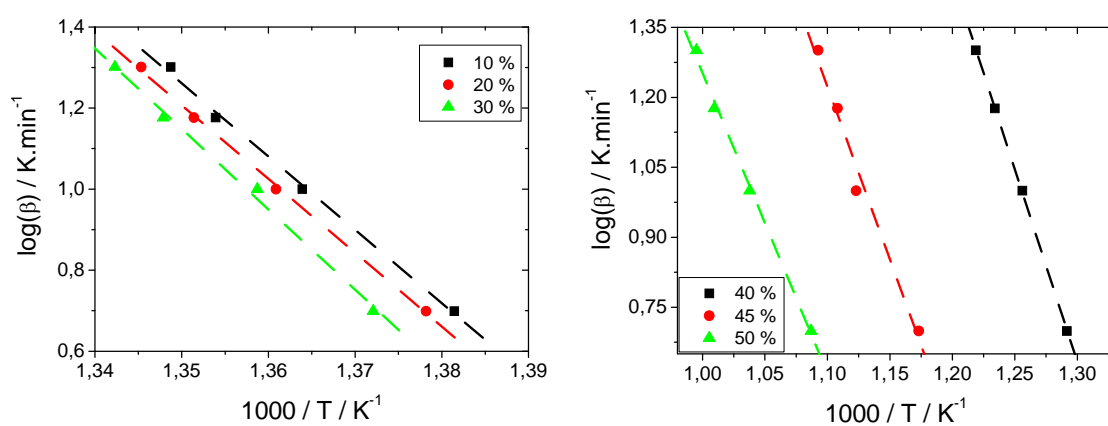


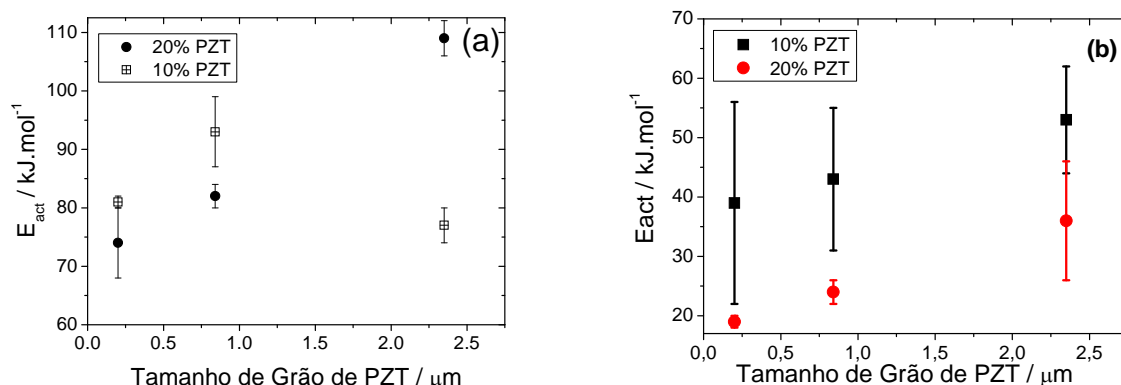
Ilustração 3.2 - ATG para 5 % de PZT,  $\phi=0,2 \mu\text{m}$ , com diferentes taxas de aquecimento

Dependendo das taxas de aquecimento, a maior parte dos processos de perda de massa é alterado para temperaturas superiores de aproximadamente 410 °C a 490 °C com aumento da taxa de aquecimento. O método de Ozawa-Flynn-Wall, OFW, equação 3.3, foi aplicado para calcular a energia de activação das amostras compósitas de PVDF/PZT, a partir duma regressão linear de  $\ln \beta$  vs.  $1000/T$ , para permitir visualizar a influência da percentagem e do tamanho do cerâmico, na degradação dos diferentes compósitos, para diferentes valores de conversão. Os gráficos de OFW, para todas as amostras compósitas, com tamanho de grão de 0,2  $\mu\text{m}$  (coeficiente de correlação > 0.98), são apresentados na ilustração 3.3, bem como na tabela 3.1, onde estão patentes os valores médios das energias de activação.



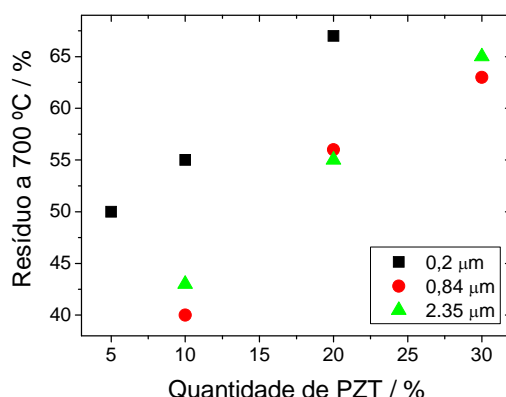
**Ilustração 3.3 - Gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus temperatura recíproca, durante os vários níveis de conversão do PVDF/PZT**

No que diz respeito ao primeiro passo de degradação, a energia de activação aumenta com o tamanho de partícula, para uma concentração de 20 % do cerâmico, como também para tamanhos de partícula mais pequenos, com 10 % de conteúdo cerâmico (ilustração 3.4 a)), onde o comportamento da evolução da energia de activação, para concentrações diferentes, de partículas dum dado tamanho, não apresenta quaisquer tendências significativas. É sabido que maiores energias de activação estão associadas a reacções de macromoléculas com moléculas mais pequenas ou com radicais existentes no polímero [34, 35]. Genericamente, os resultados obtidos sugerem a existência duma ligação química ou interacção física entre a fase dispersa e a matriz. Comparando as energias de activação obtidas para as amostras compósitas com as do polímero puro PVDF ( $E_{\text{act}} = 76 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [18]), as energias de activação para as amostras compósitas são, por norma, mais altas para pequenas quantidades de partículas PZT. Para grandes quantidades de fase dispersa e para um mesmo tamanho não são encontradas quaisquer variações significativas. Tal como observado previamente, para as temperaturas iniciais de degradação, o tamanho do grão representa um papel determinante, com evidente relevância na dinâmica da degradação do polímero, ao invés da percentagem do mesmo.



**Ilustração 3.4 - Gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento versus temperatura recíproca durante a degradação dos vários níveis de conversão do PVDF/PZT: a)  $E_{act}$  para o 1º passo e b)  $E_{act}$  para o 2º passo**

No que diz respeito ao segundo passo da degradação, observa-se que o aumento do tamanho da partícula eleva a energia de ativação (ilustração 3.4 b)), e esse valor é mais baixo para elevadas concentrações de partículas de PZT (tabela 3.1). Por outro lado, os valores do segundo estado da energia de ativação para as amostras compósitas são genericamente mais baixos quando comparados com a amostra pura de PVDF, cujo valor ronda os  $47 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [18]. No que diz respeito aos resíduos produzidos pelas amostras compósitas a  $700^\circ\text{C}$ , o valor encontrado para a matriz pura é de 28 % (ilustração 3.1 a)) e aumenta substancialmente (mais do que o aumento do conteúdo de PZT) para as amostras compósitas (tabela 3.1). O valor do resíduo obtido para os compósitos, com tamanhos menores, é superior relativamente às outras amostras. Abaixo dos  $700^\circ\text{C}$  (ilustração 3.5), as partículas cerâmicas não sofrem qualquer perda de massa, e removendo este valor, a massa do resíduo polimérico obtido pode ser calculada. Através deste cálculo, o valor obtido para a massa do resíduo do polímero é maior para todas as concentrações das partículas com o tamanho mais pequeno (entre 45 e 47 %). Para todas as outras amostras compósitas, a massa do resíduo é aproximadamente 33 %, o que se aproxima significativamente, embora um pouco superior ao valor obtido para o polímero puro (28 %). Este comportamento indica efectivamente uma grande interacção das partículas cerâmicas mais pequenas com o polímero, devido à existência duma área efectiva de interacção maior.

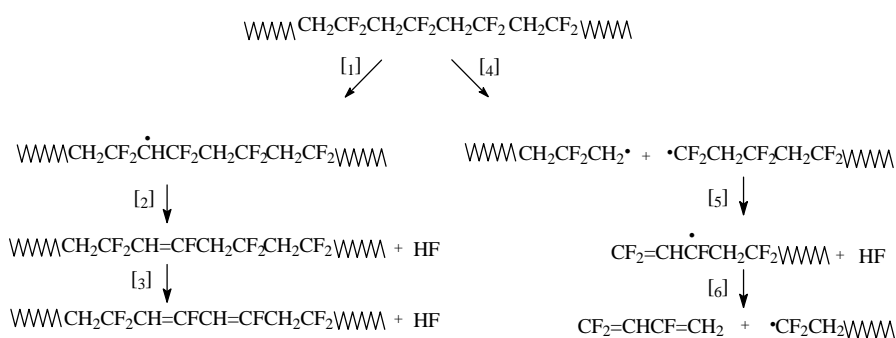


**Ilustração 3.5 - Evolução do resíduo do compósito PVDF/PZT com diferentes tamanhos e percentagens de cerâmico**

Partículas menores actuam como focos de cristalização do PVDF, aumentando a interacção e por consequência deixando um invólucro polimérico em torno das partículas cerâmicas após a degradação.

### 3.4.2 Mecanismos da degradação

A degradação térmica do PVDF é caracterizada por um primeiro passo de degradação em que as cisões Carbono-Hidrogénio ocorrem com a presença desses mesmos elementos e que leva à formação de HF [18] (ilustração 3.6).



**Ilustração 3.6 - Mecanismos de degradação do PVDF**

Quanto mais perda de HF, ao longo da cadeia polimérica, temos como resultado uma sequência poligénica (reacções 1 a 3). Alguns autores [36] sugerem a ocorrência da cisão da cadeia com pequenas quantidades de  $\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_3$  formadas (reacções 4 a 6). À medida que a sequência se torna instável, a macromolécula formada sofre mais reacções, desembocando numa cisão e formação de moléculas aromáticas. Desta forma, o segundo passo, ocorre a temperaturas mais altas, leva a um processo de degradação complexo resultando numa

reação de poli (aromatização) [37]. A presença de partículas cerâmicas aumenta enormemente a temperatura inicial de degradação e as energias de activação, p.e. de  $76,5$  a  $109 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , para 20 % de conteúdo cerâmico e tamanho de grão de  $2,35 \text{ }\mu\text{m}$ . Para além disso, observou-se que a variação destes parâmetros é maior para maiores tamanhos, numa dada concentração da fase dispersa, e que não depende genericamente da concentração das inclusões cerâmicas. A área de interacção efectiva é maior para partículas mais pequenas. Neste sentido, a estabilização observada no processo não pode ser atribuída à interacção química da matriz com as inclusões, e deve ser maior para partículas mais pequenas. Além do mais, nenhuma ligação química é esperada ou tida como provada entre a fase dispersa e a matriz polimérica. E também não é devida a efeitos de confinamento, aumentando com um maior conteúdo de inclusões cerâmicas. Desta forma, à medida que a degradação térmica do polímero é processada com a cisão C-H ou da cadeia, com mecanismos de transporte de calor e de massa, torna-se evidente que o primeiro processo é o mais afectado pela presença das partículas cerâmicas. A presença das inclusões cerâmicas deve introduzir efeitos catalíticos, afectando a dinâmica e a extensão da reacção térmica de degradação. Este efeito catalítico da reacção de degradação é praticamente independente da quantidade de material disperso. Por outro lado, os mecanismos de transporte de calor e de massa deveriam ser mais dependentes para a quantidade de inclusões, o que não é verificado na análise das amostras em questão. Efeitos catalíticos semelhantes foram observados na nucleação da fase electroactiva do PVDF por Co-Ferrite [38], entre outros. Este facto é suportado pelas variações da energia de activação do processo que é mais extenso e superior do que as observadas para as temperaturas iniciais dos processos degradativos.

### 3.5 CONCLUSÃO DO ESTUDO DA DEGRADAÇÃO

As amostras compósitas de PVDF, com PZT de diferentes tamanhos e em diferentes concentrações, foram preparadas tendo em vista a investigação da estabilidade e degradação térmica das amostras. A degradação do polímero é afectada pela presença das inclusões cerâmicas. A temperatura inicial do principal passo de degradação é mudada para temperaturas mais altas com o aumento do tamanho do cerâmico, sendo independente da concentração do mesmo. O mesmo efeito é observado para a energia de activação dos dois processos de degradação: a energia de activação aumenta com crescente tamanho de grão, para uma dada concentração, mas não é observada qualquer tendência em função da concentração para um mesmo tamanho.

Finalmente, os resíduos poliméricos observados, após a degradação do polímero, demonstram que existe uma grande interacção entre as partículas mais pequenas e o polímero, devido a uma maior área específica de contacto. Neste sentido, os mecanismos de degradação térmica do polímero não são significativamente alterados, ao mesmo tempo que a existência de um efeito catalítico, potenciado pelas inclusões é notório, afecta particularmente a energia de activação dos processos.



### 3.6 REFERÊNCIAS

- [1] P. Thomas, K. T. Varughese, K. Dwarakanath, K. B. R. Varma KBR. Composites Science and Technology(2010), 70539-45.
- [2] K. Sonoda, J. Juuti, Y. Moriya, H. Jantunen, Composite Structures(2010) 92 1052-8.
- [3] D. K. Das-Gupta, M. J. Abdullah, Ferroelectrics(1988) 87 213 - 28.
- [4] C. J. Dias, D. K. Das-Gupta, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. (1996) 3 706-34.
- [5] C. J. Dias, M. P. Wenger, Y. Kaminorz, U. Hopfner, D. K. Das-Gupta, Electrets (ISE 8), 8th International Symposium on (1994). 589-93.
- [6] R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, Materials Research Bulletin. (1978) 13 525-36.
- [7] R. E. Newnham, L. J. Bowen, K. A. Klicker, L. E. Cross, Materials & Design. (1980) 2 93-106.
- [8] H. S. Nalwa, Ferroelectric polymers: chemistry, physics and applications. New York: Marcel Dekker; 1995.
- [9] A. J. Lovinger, Developments in Crystalline Polymers. In: Basset DC, editor. London: Elsevier; 1982.
- [10] V. Sencadas, R. Gregorio, S. Lanceros-Méndez. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. (2009) 48 514 - 25.
- [11] V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez, A. S. Pouzada, R. Gregório Filho, Materials Science Forum. (2006) 514-516:5.
- [12] M. C. Branciforti, V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, R. Gregorio Filho. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. (2007) 45 2793-801.
- [13] J. Gomes, J. Serrado Nunes, V. Sencadas and S. Lanceros-Mendez. Smart Materials and Structures.(2010) 19 065010.
- [14] L. E. Cross. Materials Chemistry and Physics.(1996) 43 108-15.
- [15] A. Amin, R. E. Newnham, L. E. Cross, D. E. Cox Journal of Solid State Chemistry. (1981) 37 248-55.
- [16] A. Wu, P. M. Vilarinho, V. V. Shvartsman, G. Suchaneck and A. L. Kholkin. Nanotechnology.(2005) 16 2587.

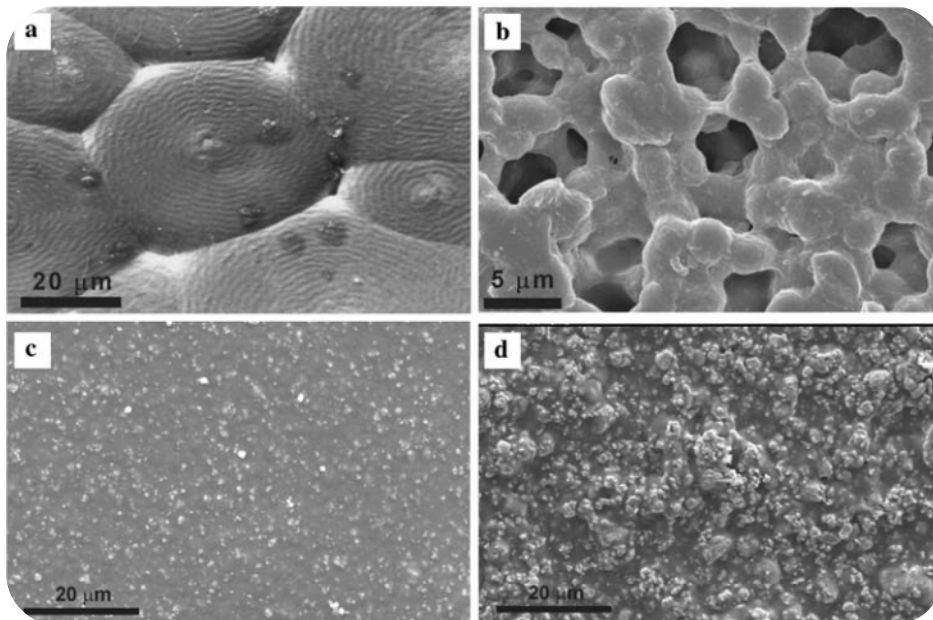
- [17] S. Firmino Mendes, C. M. Costa, V. Sencadas, J. Serrado Nunes, P. Costa, R. Gregorio Filho, S. Lanceros-Mendez, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. (2009) 96 1037.
- [18] G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, A. M. Gonçalves, V. Sencadas, J. G. Rocha, *Journal of Non-Crystalline Solids*. (2008) 354 72-8.
- [19] G. Botelho, M. M. Silva, A. M. Gonçalves, V. Sencadas, J. Serrado Nunes, S. Lanceros-Mendez, *Polymer Testing*. (2008) 27 818-22.
- [20] L. C. K. Liao, D. S. Viswanath, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. (1998) 37 49-57.
- [21] Y. L. Liu, W. L. Wei, K. Y. Hsu, W. H. Ho, *Thermochimica Acta*. (2004) 412 139-47.
- [22] J. S. C. Campos, A. A. Ribeiro, C. X. Cardoso, *Materials Science and Engineering: B*. (2007) 136 123-8.
- [23] E. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. New York 1997.
- [24] J.H.Flynn, L. A. Wall, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. (1966) 4 323-8.
- [25] J. H.Flynn, L. A. Wall, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. (1967) 5 191-6.
- [26] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris. *Thermochimica Acta*. (2005) 435 142-50.
- [27] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, D. N. Bikiaris. *Polymer Degradation and Stability*. (2006) 91 60-8.
- [28] C. M. Costa, S. Firmino Mendes, V. Sencadas, A. Ferreira, R. Gregorio Jr, J. L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Mendez, *Journal of Non-Crystalline Solids*. (2010) 356 2127-33.
- [29] J. F. Mano *e-Polymers*. (2004) 077.
- [30] L. Y. Madorskaya, N. N. Loginova, Y. A. Panshin, A. M. Lobanov, *Polymer Science USSR*. (1983) 25 2490-6.
- [31] M. Avilés, J. Ginés, J. del Rio, J. Pascual, J. Pérez-Rodríguez, P. Sánchez-Soto, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. (2002) 67 177-88.
- [32] A. A. Pud, O. E. Mikuline, G. S. Shapoval, *Macromol Reports A32*. (1995) 5 6-8.
- [33] T. Ozawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. (1965) 38 5.
- [34] S. H. Hamid, *Handbook of Polymer Degradation - Revised and Expanded*. New York: Marcel Dekker Inc; 2000.

- [35] S. Giancaterina, A. Rossi, A. Rivaton, J. L. Gardette, Polymer Degradation and Stability.(2000) 68 133-44.
- [36] S. Zulfiqar, M. Zulfiqar, M. Rizvi, A. Munir, I. C. Mc Neill, Polymer Degradation and Stability.(1994) 43 423-30.
- [37] M. L. O'Shea, C. Morterra, M. J. D. Low, Materials Chemistry and Physics. (1990) 26 193-209.
- [38] V. Sencadas, P. Martins, A. Pitaes, M. Benelmekki, J. L. G. Ribelles, S. Lanceros-Mendez S, Langmuir (2011) 27 7241-7249



## CAPÍTULO 4

**EFEITO DO TAMANHO DO GRÃO CERÂMICO E DA CONCENTRAÇÃO NO COMPORTAMENTO DINÂMICO MECÂNICO E DIELECTRICO DOS COMPÓSITOS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ .**



- Este Capítulo foi baseado na seguinte publicação:

S. Firmino Mendes, C.M. Costa, V. Sencadas, J. Serrado Nunes, P. Costa, R. Gregório Jr., S. Lanceros-Méndez. Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly (vinilidene fluoride)/ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$  composites. Applied Physics A (2009) – Materials Science and processing.

## 4.1 INTRODUÇÃO

Materiais inteligentes são aqueles que apresentam reprodutibilidade e respostas estáveis sofrendo variações significativas de pelo menos uma propriedade quando sujeitos a estímulos externos [1,2].

As respostas dadas pelos materiais devem ser controladas, reprodutíveis, estáveis e espectáveis, tendo em conta o estímulo específico que está a ser aplicado no material. As respostas e estímulos podem ser: eléctricas, mecânicas, químicas, térmicas e ópticas.

Dentro dos materiais inteligentes existem alguns classificados como piezo e piroeléctricos, revelando essas mesmas propriedades. Um dos melhores polímeros piezoeléctricos e piroeléctricos é o polímero semicristalino poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) [3].

Os compósitos cerâmico-polímero processados como PVDF/PZT consistem numa fase cerâmica ferroeléctrica dispersa numa matriz polimérica dieléctrica e isolante de PVDF. Estes materiais compósitos combinam as melhores propriedades do cerâmico: elevados coeficientes piezoeléctricos, baixas perdas mecânicas e dieléctricas, boas propriedades térmicas, grandes domínios de constantes dieléctricas, bem como as vantagens das propriedades poliméricas: baixa densidade, alta resistividade e flexibilidade [4,5]. As propriedades dos compósitos de cerâmico-polímero vão depender na forma como as inclusões e a matriz estão relacionadas: a conectividade [6].

Em 1974, Furukawa et al. [7] publicaram um estudo sobre o efeito das partículas cerâmicas nos vários sistemas polímero/PZT. Para os compósitos de PVDF/PZT, os autores concluíram que o efeito piezoeléctrico é originário das partículas cerâmicas, a não ser que o volume de cerâmico seja muito pequeno.

Mais tarde, Yamada et al. [8] desenvolveram expressões para prever as constantes, dieléctrica e piezoeléctrica, bem como o módulo elástico dos sistemas binários compósitos de PVDF/PZT. Este trabalho conclui adicionalmente que a piezoelectricidade do sistema binário do PVDF/PZT é derivado da piezoelectricidade do PZT. As elevadas constantes dieléctricas das inclusões cerâmicas permitiram o aparecimento de uma constante dieléctrica moderadamente elevada no compósito para fracções de volume medianas. O módulo elástico destes compósitos aumentou com o crescimento da fracção volúmica de PVDF nos compósitos de PVDF/PZT. Bhimansankaram et al. desenvolveram um trabalho teórico para prever o efeito provocado pelas partículas cerâmicas piezoeléctricas no comportamento da constante dieléctrica e piezoeléctrica, em compósitos com conectividade 0-3 [9].

Os resultados de Yamada et al. [8] foram confirmados e alargados por Marra, S. et al. [10]. Foi constatado que as propriedades viscoelásticas dos compósitos mudam em função do conteúdo cerâmico, tensão e frequência. Em geral, à medida que a quantidade de

material cerâmico aumenta, os compósitos tornam-se mais rígidos, mais quebradiços e apresentam um comportamento não linear amplo da relação tensão *versus* deformação. Ambos os módulos de restituição e de perda aumentam com o crescimento da quantidade de cerâmico. As interações entre a matriz e as partículas cerâmicas são indicadas como as responsáveis pelas propriedades viscoelásticas dos compósitos.

Neste estudo o material polimérico usado para preparar os compósitos foi o poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e o material cerâmico foi o Titanato Zirconato de Chumbo (PZT). Ambos os materiais são piezoelétricos mas com características bastante diferentes. O PVDF tem baixa densidade ( $\rho = 1780 \text{ kg/m}^3$ ) comparada com a do PZT ( $\rho = 7500 \text{ kg/m}^3$ ); o PZT tem elevada constante dielétrica ( $\epsilon = 810$ ) comparada com o de  $\beta$ -PVDF ( $\epsilon = 12$ ) [3, 11].

O PVDF é um polímero semicristalino que exhibe quatro fases cristalinas distintas [12]. A fase  $\beta$  possui as melhores propriedades piezo, piro e piezoelétricas. Filmes da fase  $\alpha$  podem converter-se na fase  $\beta$  por estiramento mecânico a temperaturas abaixo de  $100^\circ\text{C}$  e razões de estiramento superiores a 2 [13]. Para otimizar as propriedades elétricas do  $\beta$ -PVDF foi efectuado uma polarização de vários kV aplicados às amostras com espessura de micrómetros [13-15].

Filmes não orientados, exclusivamente na fase  $\beta$ , podem ser obtidos a partir da cristalização do PVDF na solução de *N,N*-dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA) para temperaturas abaixo de  $70^\circ\text{C}$ . Estes filmes apresentam elevado grau de porosidade o que torna as amostras opacas (leitosas) e frágeis [16]. Além disso, estes poros causam a degradação das propriedades elétricas do material (menor constante dielétrica) e não permitem a polarização dos filmes, que é essencial para as aplicações envolvendo os efeitos piezo, piro e ferroelétricos [3,16,17]. Adicionalmente, as propriedades mecânicas são afectadas pela elevada porosidade dos filmes e não podem ser orientados por estiramento devido à alta fragilidade.

O PZT é um cerâmico com a seguinte fórmula química:  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  e cristaliza numa estrutura perovskita [18]. O diagrama de fases é complexo, mas uma das maiores questões relevantes é a existência da fronteira da fase morfotrópica (MPB) dividindo a região ferroelétrica em duas partes: uma região de fase romboédrica rica em átomos de Zircónio e uma região de fase tetragonal rica em átomos de Titânio. À temperatura ambiente a MPB é representada na região  $\text{Zr/Ti} = 53/47$  [19,29]. Na MPB, as respostas dielétricas e piezoelétricas do material são bastante elevadas.

Neste trabalho, as amostras compósitas de PVDF/PZT com diferentes tamanhos e conteúdos de partículas de PZT foram preparados por solução nas fases polares e apolares de  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF, respectivamente. O comportamento dielétrico e dinâmico mecânico das amostras foi avaliado com a intenção de providenciar informação e investigar a origem da influência do tamanho e conteúdo das partículas cerâmicas nas propriedades dielétricas e viscoelásticas dos compósitos em causa. Isto será obtido pela aplicação de diferentes

modelos teóricos considerando diferentes interações entre a matriz polimérica e as inclusões cerâmicas.

## 4.2 TEORIA

Com o objectivo de compreender a natureza das respostas dieléctricas dos compósitos, consequente do aumento da concentração do cerâmico, serão abordados vários modelos teóricos.

O primeiro modelo desenvolvido para prever o comportamento dieléctrico dos compósitos foi proposto por Maxwell e Garnett em 1904 [21]. O modelo ainda é amplamente utilizado. Neste modelo, o material cerâmico é considerado com geometria esférica, aleatoriamente disperso numa matriz polimérica sem qualquer tipo de interacção os diferentes materiais. Neste modelo, a resposta dieléctrica do compósito é dada pela equação 4.1.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[ 1 + \frac{3q \left( \varepsilon_2 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + 2\varepsilon_1 \right)}{1 - q \left( \varepsilon_2 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + 2\varepsilon_1 \right)} \right] \quad \text{equação 4.1}$$

Onde  $\varepsilon_1$  é a constante dieléctrica do polímero,  $\varepsilon_2$  é a constante dieléctrica das inclusões e  $q$  é a fracção volúmica das inclusões.

Em 1979, Furukawa et al. [7] derivou uma expressão para compósitos bifásicos com conectividade 0-3. Este modelo assume que as partículas cerâmicas são esféricas e uniformemente dispersas na matriz polimérica. Todo o sistema é intrinsecamente e dielectricamente homogéneo e depende principalmente da constante dieléctrica da matriz. O comportamento dieléctrico do compósito é determinado pela equação 4.2.

$$\varepsilon = \frac{1 + 2q}{1 - q} \varepsilon_1 \quad \text{equação 4.2}$$

Onde  $\varepsilon_1$  é a constante dieléctrica da matriz e  $q$  é a fracção volúmica das partículas esféricas cerâmicas.

Rayleigh desenvolveu uma teoria baseada nos modelos para materiais compósitos bifásicos de Maxwell-Garnett e de Furukawa contendo partículas esféricas pequenas como inclusões. Neste modelo, o comportamento dieléctrico é dado pela equação 4.3 [9].



$$\varepsilon = \left[ \frac{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2q(\varepsilon_1 - \varepsilon_2))}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + q(\varepsilon_1 - \varepsilon_2))} \varepsilon_1 \right] \quad \text{equação 4.3}$$

Bhimasankaram et al. apresentaram uma teoria que considera os materiais compósitos de conectividade 0-3, em que o sistema é composto por material esférico piezoelétrico aleatoriamente distribuído num meio contínuo (modelo BSP) [9]. A principal diferença entre os modelos previamente descritos é que cada esfera dielétrica é polarizada e os dipolos tornam-se alinhados na direcção do campo eléctrico aplicado. Estes dipolos modificam localmente o campo nas regiões vizinhas. O efeito dos campos dipolares locais torna-se mais importante para compósitos com uma elevada fracção volúmica de partículas piezoelétricas.

A função dielétrica efectiva é dada pela equação 4.4 [9].

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1(1-q) + \varepsilon_2 q [3\varepsilon_1/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)] [1 + \frac{3q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}]}{(1-q) + q(3\varepsilon_1)/(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) [1 + \frac{3q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}]} \quad \text{equação 4.4}$$

Onde  $\varepsilon_1$  é a constante dielétrica do polímero,  $\varepsilon_2$  é a constante dielétrica das inclusões e  $q$  é a fracção volúmica das inclusões.

Kerner e Paletto desenvolveram uma expressão para a constante dielétrica efectiva dos materiais compósitos. Estes autores propuseram uma relação entre o campo eléctrico médio  $E_1$  e  $E_2$  dos materiais individuais sobre o campo eléctrico total aplicado,  $E$  [22].

$$\varepsilon = q \frac{[(1-q)\varepsilon_1 \left(\frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 2\varepsilon_2\right)^2 + q\varepsilon_2]}{[1 + (1-q) \left(\left(\frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 2\varepsilon_2\right) - 1\right)]^2} + (1-q) \frac{\left[(1-q)\varepsilon_1 + q\varepsilon_2 \left(\frac{3\varepsilon_2}{2\varepsilon_1} + \varepsilon_2\right)^2\right]}{\left[(1-q) + q \left(\frac{3\varepsilon_2}{2\varepsilon_1} + \varepsilon_2\right)\right]^2} \quad \text{equação 4.5}$$

Uma das tentativas mais comuns para descrever o comportamento dieléctrico dos compósitos foi a desenvolvida por Yamada et al. [8]. Este modelo baseia-se nas propriedades individuais dos materiais e também considera um parâmetro de forma, ou factor de forma ( $n = 4\pi/m$ ) relacionado com a forma e a orientação relativa das inclusões, enquanto outros autores apenas trabalham considerando as partículas como esféricas. A equação que descreve o modelo de Yamada é a equação 4.6.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \left[ 1 + \frac{nq(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{n\varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(1 - q)} \right] \quad \text{equação 4.6}$$

Como conclusão, foram usadas três famílias de abordagem para descrever os materiais compósitos: Maxwell e Garnett [21], Furukawa et al. [7] e Rayleigh [9], criando modelos baseados em partículas esféricas aleatoriamente distribuídas e imersas numa matriz polimérica; Bhimasankaram et al. [9] e Kerner e Paletto [22] criaram modelos baseados na distribuição aleatória de partículas esféricas, mas tiveram em conta a polarização dos materiais, a variação local do campo eléctrico e as interacções com o campo eléctrico aplicado. Finalmente, o modelo de Yamada et al. [8] tem em conta a forma e a orientação relativa das inclusões cerâmicas.

### 4.3 DETALHES EXPERIMENTAIS

Compósitos de PVDF com PZT [ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ ] foram preparados através da dispersão de pó cerâmico numa solução de PVDF em dimetilacetamida (DMA). A concentração inicial da solução foi de 0,2 g de PVDF (Foraflon F4000-Atochem) por mL de DMA. O tamanho médio das partículas cerâmicas utilizadas neste trabalho foi de 0,84, 1,68 e 2,35  $\mu\text{m}$ .

Filmes flexíveis de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  foram obtidos por espalhamento da suspensão num prato de vidro que foi mantido à temperatura de 65 °C, durante 1 h. Este período de tempo é suficiente para a total evaporação do solvente. A temperatura de 65 °C foi escolhida com o objectivo de permitir a cristalização da fase  $\beta$  electroactiva do PVDF [17].

Seguidamente, as amostras foram aquecidas num forno a 80 °C, durante 12 h, com o objectivo de remover alguns traços remanescentes de solvente. A percentagem em volume de cerâmico variou entre 10 e 40 %. Percentagens superiores a 40 % não foram usadas para garantir a conectividade 0-3 e para manter a flexibilidade dos filmes finos.

A microscopia electrónica de varrimento (Instrumento *Leica Cambridge* à temperatura ambiente) foi realizada com o objectivo de avaliar a microestrutura compósita e a dispersão do pó cerâmico dentro da matriz polimérica. Todas as amostras foram revestidas com uma superfície condutora de ouro depositada por vácuo.

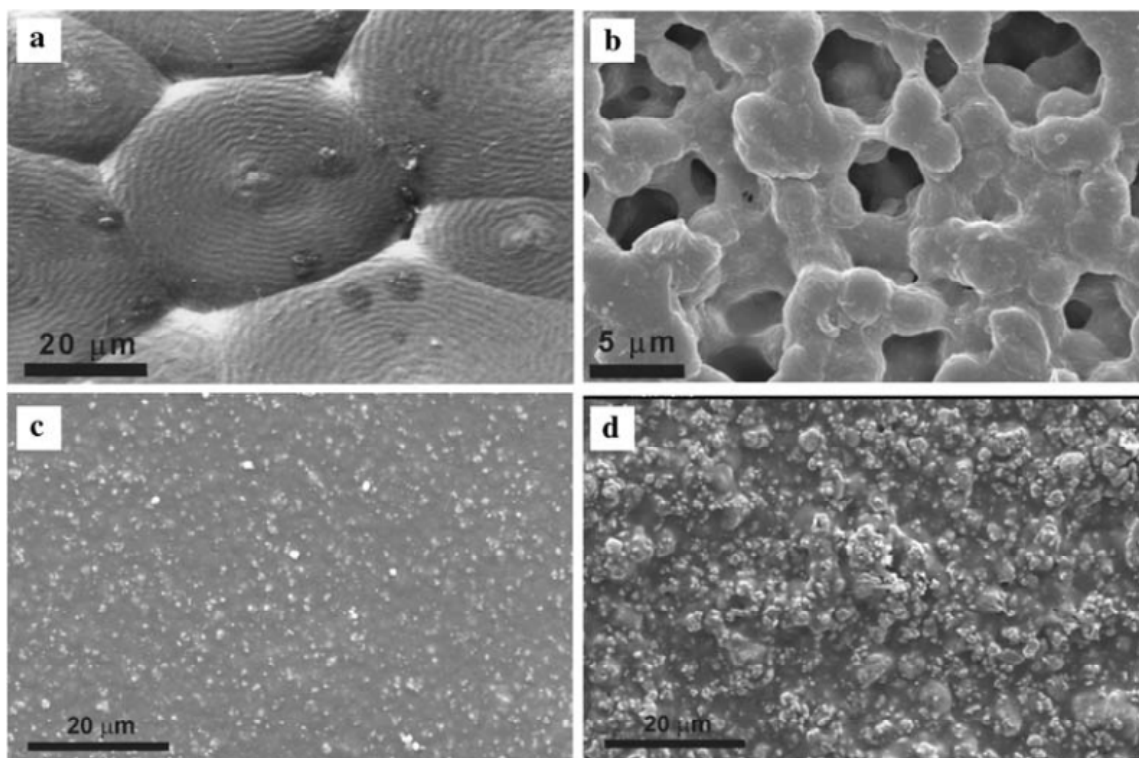
Foram efectuadas medidas dieléctricas com um aparelho digital (*General Radio 1693* com ponte RLC). A parte real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade foram obtidas nos domínios de frequência entre 100 Hz e 100 kHz com uma taxa de aquecimento de  $1\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  desde  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para amostras de  $\alpha$ -PVDF com 40 % de PZT e tamanho médio de partícula de  $0,84\text{ }\mu\text{m}$ . Para as outras amostras, a frequência de scan foi de 100 Hz a 100 kHz e foi efectuada à temperatura ambiente, com o objectivo de avaliar o efeito do tamanho das partículas cerâmicas e da sua concentração na resposta dieléctrica dos compósitos. Foram evaporados por vácuo eléctrodos circulares de Alumínio com raio de 5 mm em ambos os lados de cada amostra compósita.

Foram efectuadas medidas mecânicas no aparelho *Seiko DMS210* a 1 Hz num modo tênsil. A dependência da temperatura do módulo de restituição e da tangente das perdas foi medida numa gama de temperaturas de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $2\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  para o  $\alpha$ -PVDF com 40 % de PZT e  $0,84\text{ }\mu\text{m}$  de tamanho médio de partícula, a mesma para a qual foram realizados os ensaios da dependência dieléctrica com a temperatura. Nas amostras restantes, a frequência do scan foi de 0,05 Hz a 20 Hz à temperatura ambiente. As amostras para estes ensaios foram tipicamente rectangulares com dimensões de  $(10 \times 5,0 \times 0,3\text{ mm}^3)$ .

## 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.4.1 Microestrutura

A microestrutura das amostras preparadas foi analisada por espectroscopia electrónica de varrimento (MEV) com o objectivo de avaliar a dispersão do material cerâmico e compreender de que forma os compósitos podem influenciar a cristalização polimérica da microestrutura [13]. A ilustração 4.1 revela imagens MEV das fases puras do  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF e para compósitos com diferentes quantidades de partículas de PZT numa diferente matriz polimérica cristalina ( $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF respectivamente). A principal característica relevante da microestrutura dos compósitos é a seguinte: em ambas as fases,  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF/PZT, as partículas cerâmicas encontram-se aleatoriamente distribuídas (ilustrações 4.1 c) e d)). As grandes esferulites características dos materiais na fase  $\alpha$  [3,12] desaparecem com o crescimento do conteúdo cerâmico (comparar ilustrações 4.1 a) e c)); as amostras compósitas na fase  $\beta$  reduzem a sua porosidade característica [12] no que diz respeito a amostra pura na fase  $\beta$  (comparar ilustrações 4.1 b) e d)).



**Ilustração 4.1** - Imagens MEV de a)  $\alpha$ -PVDF; b)  $\beta$ -PVDF; c) PZT/PVDF ( $\alpha$ -PVDF com 10 % de PZT e  $\phi=0,84 \mu\text{m}$ ); d) PZT/PVDF ( $\beta$ -PVDF com 40 % de PZT e  $\phi=2,35 \mu\text{m}$ )

## 4.4.2 Resposta dielétrica

### 4.4.2.1 Comportamento com a temperatura

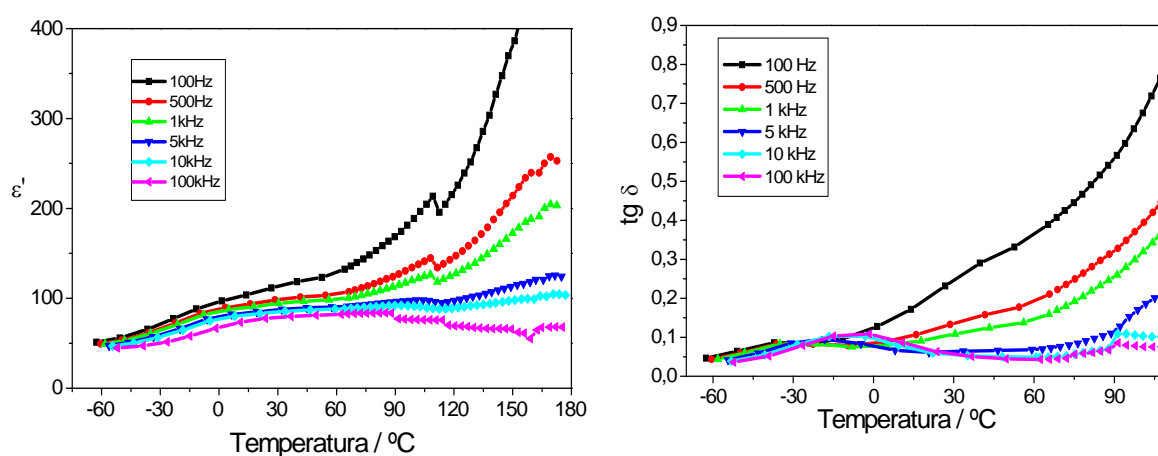
A determinação da constante dielétrica e a sua variação com a temperatura e frequência são das caracterizações mais importantes a serem elaboradas relativamente aos materiais compósitos, especialmente quando estes materiais podem ser usados para aplicações envolvendo as suas inerentes propriedades electroactivas. Para além do mais, as diferenças detectadas nas diferentes amostras podem reflectir as variações morfológicas ocorridas durante as mudanças físicas induzidas pelas condições de processamento e pelas interacções entre os diferentes materiais. A ilustração 4.2 revela a variação de  $\epsilon'$  e da  $\tan(\delta)$  para as amostras de PVDF/PZT com 40 % de partículas cerâmicas piezoeléctricas e com tamanho médio de partículas de  $0,84 \mu\text{m}$ , em função da temperatura e para várias frequências.

Medidas da constante dielétrica complexa foram efectuadas nas amostras compósitas com o objectivo de avaliar duplamente o efeito das partículas cerâmicas na matriz polimérica, ou seja, na resposta geral da permitividade dielétrica com a temperatura e frequência, e em particular, nas diferentes relaxações observadas nos materiais compósitos.

Neste estudo, a evolução das respostas dielétricas e mecânicas dos compósitos com a temperatura é apresentada apenas para  $\alpha$ -PVDF com 40 % de partículas de PZT e com tamanhos de 0,84  $\mu\text{m}$ , por ser representativo dos principais efeitos observados para as outras amostras. Corresponde a uma das amostras com maior concentração de cerâmico e por isso os efeitos observados nos diferentes parâmetros são tão pronunciados. O conjunto restante das amostras apresenta as mesmas características gerais. Será realizada uma discussão separada no que toca à descrição detalhada do efeito do tamanho e da concentração do cerâmico nos parâmetros dielétricos e parâmetros de relaxação dielétrica observados.

A ilustração 4.2 revela que a parte real da permitividade complexa dos compósitos, à temperatura ambiente, aumenta 10 vezes quando comparada com o valor do polímero puro ( $\epsilon' = 7$ ) [3]. Por outro lado, quando comparado com o cerâmico PZT puro ( $\epsilon' = 810$ ) [12] o valor de  $\epsilon'$  é quase 10 vezes menor.

A relaxação  $\beta$  a baixas temperaturas assinalada como indicativa da dinâmica da transição vítrea da matriz polimérica encontra-se presente. Este processo prova principalmente os movimentos dos segmentos cooperativos dentro da fase amorfa.



**Ilustração 4.2 -  $\epsilon'$  e  $\tan(\delta)$  versus temperatura para o  $\alpha$ -PVDF/PZT com 40 % de partículas de PZT e com tamanho de 0,84  $\mu\text{m}$ , medido a várias frequências entre 100 Hz e 100 kHz**

A dinâmica da relaxação  $\beta$  foi analisada através do formalismo de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) (equação 4.7).

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{-E_{VFT}}{k_B(T-T_{VFT})}} \quad \text{equação 4.7}$$

Onde  $E_{VFT}$  é a energia de VFT,  $k_B$  é a constante de Boltzman, e  $T_{VFT}$  é a temperatura crítica para a qual os movimentos moleculares do material tornam-se infinitamente lentos. Os parâmetros de ajuste obtidos para o mesmo estão sumarizados na tabela 4.1, por comparação com os resultados obtidos para o  $\alpha$ -PVDF.

A tabela 4.1 revela que as inclusões das partículas electroactivas no PVDF afectam os parâmetros característicos da relaxação  $\beta$  do polímero. A energia de activação ( $E_{VFT}$ ) diminui com a inclusão de PZT. Por outro lado, a  $T_{VFT}$  é maior para a amostra compósita, tal como o tempo de interrupção. A diferença de  $T_{VFT}$  está intimamente ligada com o valor de  $T_g$  para as amostras.

**Tabela 4.1 - Parâmetros de Vogel-Fulcher-Tamman e de fragilidade para a relaxação  $\beta$  do  $\alpha$ -PVDF e para o compósito de  $\alpha$ -PVDF/PZT com 40 % de partículas cerâmicas e tamanho médio de 0,84  $\mu\text{m}$**

	$E_{VFT}$ (eV)	$T_{VFT}$ (K)	$\tau_0$ (s)	$T_g$ (K)	$m$
<b><math>\alpha</math>-PVDF/PZT 40 %</b>	0,085	191	$2,51 \times 10^{-11}$	225	83
<b><math>\alpha</math>-PVDF</b>	0,129	168	$5,96 \times 10^{-13}$	213	67

Uma consequência dos valores dos parâmetros de ajuste da relaxação no gráfico de VFT é o cálculo do parâmetro de fragilidade [14], ver equação 4.8 abaixo.

$$m = \frac{E_{VFT}/k_B T_g}{\ln 10 (1 - T_{VFT}/T_g)^2} \quad \text{equação 4.8}$$

Onde  $m$  é uma indicação do declive da variação das propriedades do material (viscosidade, tempo de relaxação) à medida que  $T_g$  é atingido. Um valor alto para  $m$  define um material como frágil enquanto um material forte é caracterizado para valores menores de  $m$ .

O valor de  $m$  ( $T_g$ ) calculado através dos parâmetros de VFT é determinado quando se atinge a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) onde o tempo de relaxação é igual a 100 s. O parâmetro de fragilidade do  $\alpha$ -PVDF é mais baixo do que aquele calculado para o compósito de PVDF/PZT.

Este facto demonstra que as inclusões das partículas micro cerâmicas têm efeito nos processos de relaxação e afectam de modo significativo a parte amorfa do polímero. De facto, é possível observar a partir dos valores de  $m$  que as partículas cerâmicas imersas na

matriz polimérica tornam o compósito mais frágil (o factor  $m$  do compósito é maior do que para o amostra de polímero puro). O valor de  $m$  encontrado no PVDF e para o compósito estão num domínio de valores aceites para vários polímeros amorfos com formação vítrea ( $m = 46$  para o poli (isobutileno) ou  $m = 191$  para o poli (cloreto de vinilo)) [14].

Para  $T \geq 70^\circ\text{C}$  os efeitos inerentes à condutividade aparecem nas amostras compósitas em estudo. A dependência com a frequência, da parte real e imaginária da permitividade complexa do PVDF, a temperatura constante, (ilustração 4.3 a)) podem ser ajustadas pela equação 4.9 [10, 15].

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + A\omega^{-n} \quad \text{equação 4.9}$$

Onde  $\varepsilon_\infty$  é o limite para altas frequências da parte real da permitividade eléctrica,  $A$  e  $n$  são constantes. Os resultados estão apresentados na tabela 4.2 e graficamente representados na ilustração 4.4. Similarmente, o comportamento para altas temperaturas foi analisado relativamente à condutividade (ilustração 4.3 b)), tal como calculado pela equação 4.10.

$$\sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \quad \text{equação 4.10}$$

$\varepsilon_\infty$  diminui e  $A$  aumenta linearmente com o aumento da temperatura (ilustração 4.4). Por outro lado, o valor de  $n$  é relativamente independente da temperatura, o que indica que os mecanismos de condução não alteram com a temperatura. Para além disso, os valores obtidos ( $0,31 < n < 0,37$ ) são maiores do que aqueles encontrados para o PVDF ( $0,10 < n < 0,25$ ) [15] e são típicos da condutividade por saltos, tal como para o polímero puro [23].

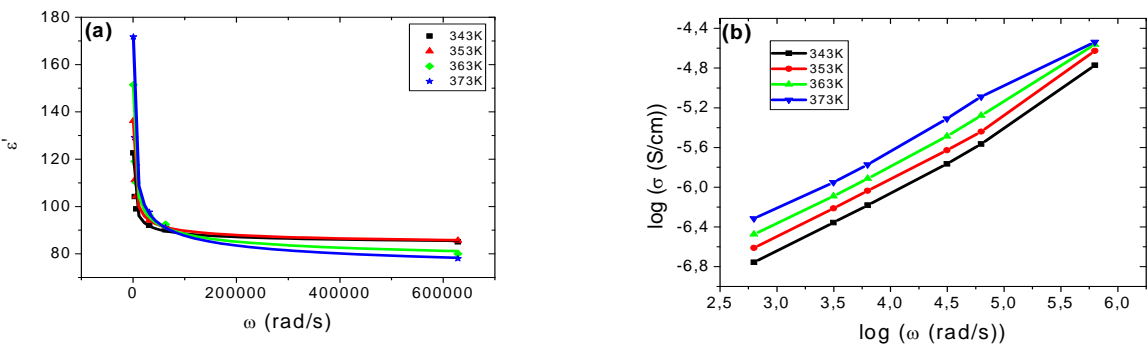


Ilustração 4.3 - a) Constante dielétrica para altas temperaturas em função da frequência para o  $\alpha$ -PVDF com 40 % de PZT e tamanho médio de 0,84  $\mu\text{m}$ ; b) Gráfico log-log da condutividade em função da frequência para o  $\alpha$ -PVDF com 40 % de PZT e tamanho médio de 0,84  $\mu\text{m}$

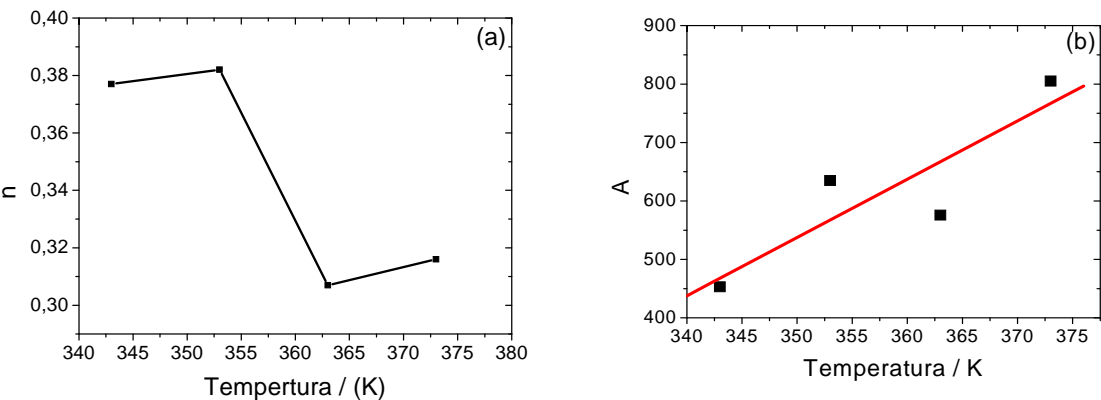


Ilustração 4.4 - Parâmetros de ajuste n a) e A b) em função da temperatura

Tabela 4.2 - Parâmetros de ajuste a partir da equação 4.9

$\alpha$ -PVDF/PZT (40 %)	$\epsilon_{\infty}$	A	n
343 K	82	453	0,37
353 K	81	635	0,38
363 K	71	575	0,30
373 K	66	805	0,31

É interessante realçar que, na ilustração 4.3 b), a condutividade  $\sigma$ , dos compósitos, em função da frequência, não revela a independência da frequência na região de baixas frequências e na região dispersiva de altas frequências, característica dos sistemas desordenados. No nosso caso, apenas a região dispersiva é medida para as frequências em análise. À medida que a condutividade independente da frequência resulta da condutividade macroscópica e a partir da corrente de cargas ao longo dos vários trajectos, que são mais

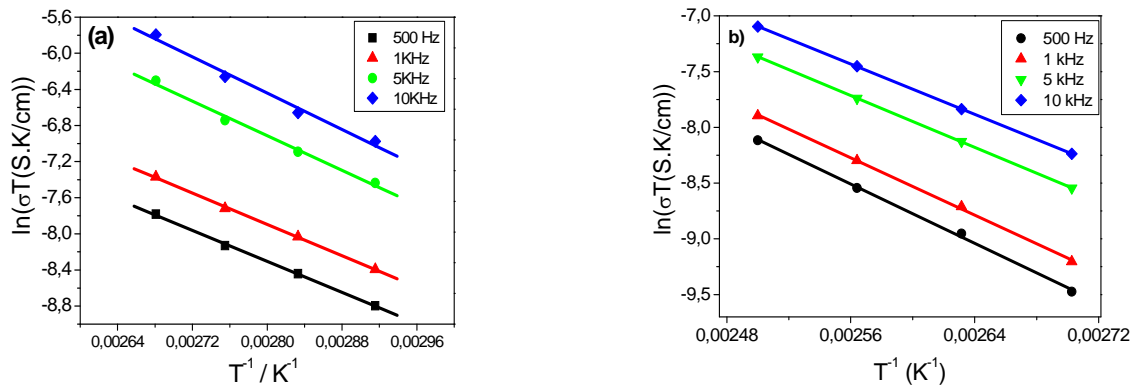


largos que  $v/\omega$ , onde  $v$  é um valor típico para a velocidade média da transferência dos transportadores de carga, significa que os trajectos para a condutividade por saltos são diminuídos devido à existência das interfaces polímero/cerâmico bloqueando os transportadores de carga. Este facto dará origem à emergência da polarização de Maxwell-Wagner-Sillars [24].

A partir dos cálculos da condutividade pela equação 4.10, a diferentes temperaturas e frequências, a variação da condutividade em função da temperatura foi analisada pela equação 4.11, abaixo representada:

$$\sigma T = B e^{\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad \text{equação 4.11}$$

Onde  $B$  é um factor pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de activação do processo,  $T$  é a temperatura e  $k_B$  é a constante de Boltzman. O ajuste é semelhante ao de Arrhenius, para processos termicamente activados. Os resultados estão patentes na ilustração 4.5.



**Ilustração 4.5 - Ajuste da condutividade para a) compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi=0,84 \mu\text{m}$  e 40 % em PZT) e b)  $\alpha$ -PVDF puro**

Os resultados obtidos a partir da ilustração 4.5 e apresentados na tabela 4.3 revelam que o factor pré-exponencial é maior para as amostras compósitas e que a energia de activação do processo é da mesma magnitude para ambos os materiais, mas relativamente superior para o  $\alpha$ -PVDF, quando comparado com o compósito.

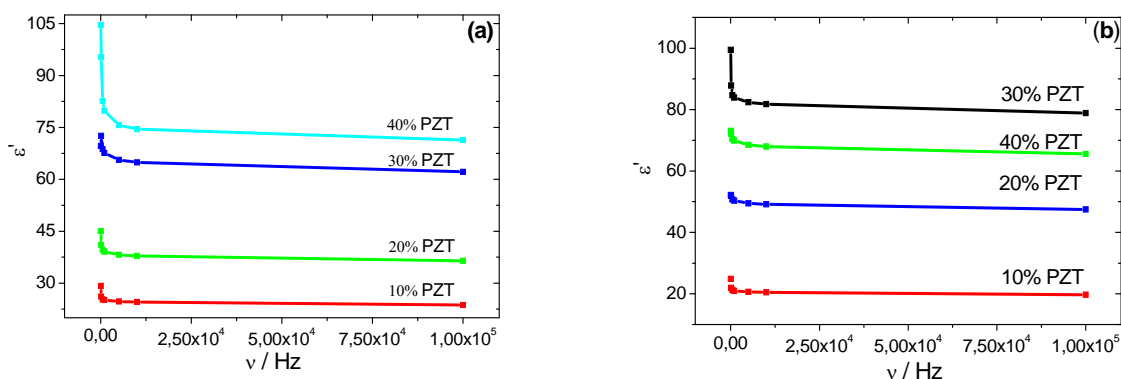
**Tabela 4.3 - Melhores resultados do ajuste para o modelo da condutividade, para o PVDF e para o compósito de  $\alpha$ -PVDF/PZT, com  $\phi=0,84 \mu\text{m}$  e 40 % de PZT**

	Frequência	500 Hz	1 kHz	5 kHz	10 kHz
Compósito	B	47,47	81,45	772,78	2472,54
	$E_a$ (eV)	0,375 K	0,379	0,418	0,439
$\alpha$ -PVDF	B	8,49 K	8,17	7,14	7,01
	$E_a$ (eV)	0,572 K	0,554	0,500	0,486

A destruição da estrutura esferulítica do  $\alpha$ -PVDF puro, devido à presença de partículas cerâmicas, pode explicar este comportamento devido ao facto das partículas cerâmicas de PZT estarem de certa forma ligadas à matriz, possuindo uma interface que responde ao campo eléctrico aplicado. Consequentemente, a interface polímero-cerâmico do compósito desempenha um papel importante nos fenómenos da condutividade. Tal como foi observado anteriormente para os parâmetros de fragilidade e de VFT, o cerâmico influencia fortemente o comportamento dieléctrico dos compósitos.

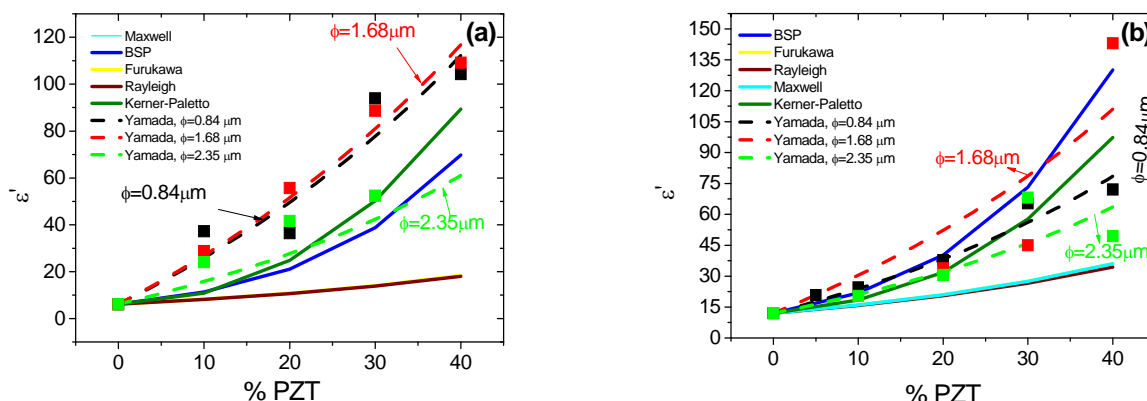
#### 4.4.2.2 Comportamento com a concentração

A inclusão de partículas cerâmicas na matriz polimérica do PVDF aumenta a constante dieléctrica complexa dos compósitos (ilustração 4.6). É observado um comportamento similar para a matriz polimérica de  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF, claramente indicando que a matriz polimérica do PVDF não é particularmente relevante para o comportamento compósito. Por outro lado, o tamanho do cerâmico e especialmente o seu conteúdo, desempenham um papel importante no aumento da resposta dieléctrica.



**Ilustração 4.6 - Variação de  $\epsilon'$  com  $\nu$  para as amostras com diferentes fracções volúmicas de partículas cerâmicas: a)  $\beta$ -PVDF/PZT com  $\phi=0,84 \mu\text{m}$ ; b)  $\beta$ -PVDF/PZT com  $\phi=2,35 \mu\text{m}$**

O comportamento da constante complexa dieléctrica foi avaliado de acordo com os modelos teóricos apresentados previamente. Os resultados obtidos para os compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT e  $\beta$ -PVDF/PZT estão patentes na ilustração 4.7.



**Ilustração 4.7 - Variação de  $\epsilon'$  em função da concentração de PZT e tamanho de partícula da matriz de a)  $\alpha$ -PVDF e b)  $\beta$ -PVDF. Os pontos são os resultados experimentais e todos os ajustes foram realizados à temperatura ambiente e a 1 kHz. Triângulos: tamanho de grão igual a 0,84  $\mu\text{m}$ ; círculos: tamanho de grão igual a 1,68  $\mu\text{m}$ ; quadrados: tamanho de grão igual a 2,35  $\mu\text{m}$**

Com o objectivo de aplicar expressões matemáticas, os valores de  $\epsilon'$  para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF, foram de 6,6 e de 12, respectivamente, sendo que para o PZT foi de 8,11.

Os modelos apresentados em Yamada, Bhimasankaram e Paletto, [8,9,22] consideram que as interações além das simples dispersões homogêneas das partículas num meio dielétrico (modelos apresentados em Furukawa e Nan [7,9,21]) dão melhores resultados experimentais de ajuste, indicando a relevância destas interações. Não obstante o exposto anteriormente, os melhores resultados de ajuste são obtidos pelo modelo de Yamada [8], que ao mesmo tempo que introduz essas interações, insere um parâmetro de forma que tem em conta a forma da partícula e a sua orientação relativa. Os valores obtidos para os parâmetros de forma,  $n$ , resultantes dos melhores ajustes, estão patentes na tabela 4.4, para vários tamanhos de partícula de PZT e para as duas fases cristalinas em estudo ( $\alpha$  e  $\beta$ ).

Gregório et al. encontraram um valor de  $n$ , aproximadamente de 3,5, para as partículas de PZT com tamanho médio de 1,5  $\mu\text{m}$  [12]. Os parâmetros de forma dados indicam a assimetria, a orientação e a distribuição das partículas cerâmicas. Em ambos os casos, o parâmetro  $n$  aumenta com o crescimento do tamanho de partícula, o que reproduz uma maior assimetria das partículas com o crescimento do tamanho. O parâmetro de forma, por outro lado, é menor para a fase  $\alpha$  do material. À medida que o valor de  $n$  aumenta, ao mesmo tempo que a distribuição de partículas na matriz polimérica diminui, sugerem que a distribuição de PZT é mais efectiva para a fase  $\beta$  do PVDF. O  $\beta$ -PVDF cristaliza numa estrutura porosa (ilustração 4.1 b)) [12,16] e, para esta fase cristalina do polímero, as partículas de PZT deverão provavelmente preencher os poros das partículas com menor concentração. Isto

leva ao aparecimento de pequenos aglomerados microscópicos dentro dos poros e podem levar a uma menor dispersão generalizada, aumentando o tamanho efectivo das partículas e, conseqüentemente, aumentando os valores de  $n$  [22].

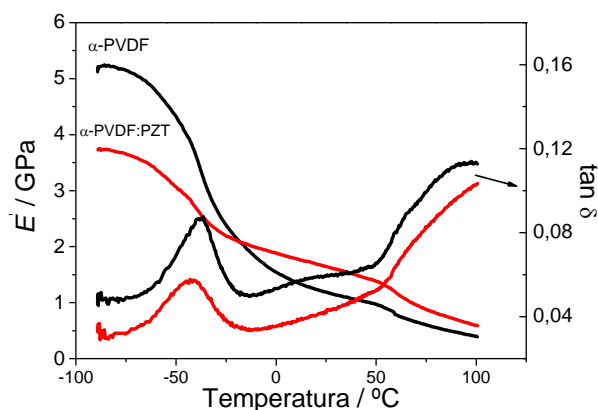
**Tabela 4.4 - Valores atribuídos ao parâmetro de forma ajustado pelo modelo de Yamada**

Tamanho médio de partícula ( $\mu\text{m}$ )	0,84	1,68	2,35
	$n$	$n$	$n$
Fase $\alpha$	2,9	2,8	5,2
Fase $\beta$	3,9	5,8	6,5

### 4.4.3 Resposta dinâmica-mecânica

#### 4.4.3.1 Comportamento em temperatura

Os efeitos das inclusões cerâmicas, na matriz do PVDF, podem ter influência na dinâmica da cadeia polimérica, dentro da estrutura compósita. Um método eficaz para avaliar a mobilidade molecular e o comportamento da viscoelasticidade microscópica do sistema polimérico é utilizando uma Análise Dinâmica-Mecânica (ADM). A ilustração 4.8 revela a dependência do módulo de restituição ( $E'$ ) e do factor de perda ( $\tan \delta$ ) para 1 kHz e para o compósito o compósito de  $\alpha$ -PVDF/PZT com 40 % de conteúdo cerâmico e tamanho médio de partícula de PZT de 0,84  $\mu\text{m}$ .



**Ilustração 4.8 - Espectro da ADM (módulo de restituição e coeficiente de perda) para o  $\alpha$ -PVDF e para as amostras compósitas de  $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi = 0.84 \mu\text{m}$  e 40 % PZT). Os resultados foram efectuados a  $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$  e com uma frequência de 1 Hz**

Através de ensaios mecânicos, foram detectadas duas relaxações principais em ambas as amostras. Na região a baixa temperatura é encontrado um processo com um máximo a  $-40^{\circ}\text{C}$ , assinalado aos movimentos segmentários da região amorfa e usualmente chamados de  $\beta$  ou  $\alpha_{\alpha}$  [23,25]. O estudo do espectro da relaxação dieléctrica (ilustração 4.2),

para as mesmas amostras, revela que o tempo central da relaxação depende da temperatura de acordo com a equação de Vogel-Fulcher-Tammann, correspondendo a relaxações cooperativas assinaladas à dinâmica da transição vítrea nos polímeros amorfos e semicristalinos.

Comparando os efeitos das partículas cerâmicas na matriz polimérica, as amostras de  $\alpha$ -PVDF puro revelam um pico maior de perda do que a amostra compósita, sendo mais largas para os compósitos e ocorrendo a temperaturas ligeiramente menores ( $\cong -42^\circ\text{C}$ ) do que aquelas encontradas para o polímero puro de PVDF ( $\cong -38^\circ\text{C}$ ). Este facto pode ser atribuído à menor mobilidade das cadeias do  $\alpha$ -PVDF. A inclusão das partículas de PZT, no polímero, afecta a dinâmica da relaxação, tal como indicado pela mudança de temperatura no pico da  $\tan(\delta)$ . Nas amostras de PVDF puro, as cadeias das amostras amorfas são livres para rodar, ajudando as regiões cristalinas vizinhas a minimizar a energia global das amostras. Com a inclusão das partículas cerâmicas, o movimento das cadeias é de uma certa forma congelado, reduzindo a intensidade dos movimentos cooperativos dentro da fase amorfa. A interface entre o polímero e as partículas de PZT podem contribuir para o decréscimo da dissipação macroscópica da energia mecânica, diminuindo a  $\tan(\delta)$ .

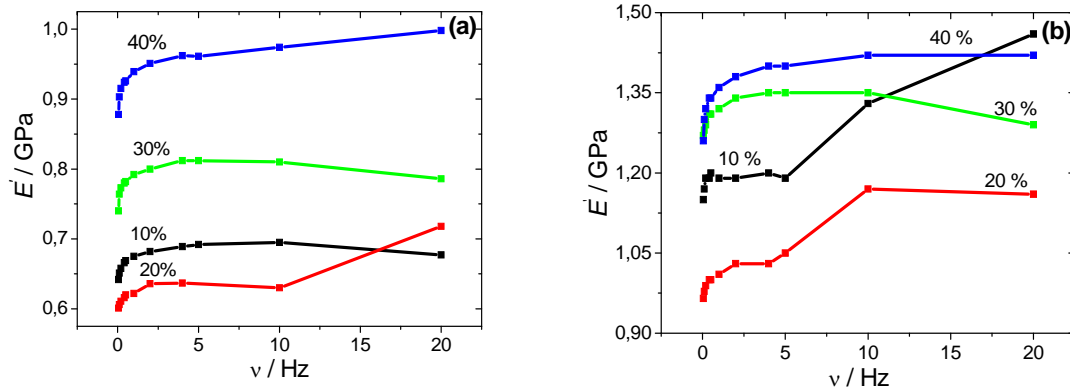
Acima dos  $30^\circ\text{C}$  emerge um novo processo de relaxação em ambas as amostras (ilustração 4.8) que, em contraste com a relaxação  $\beta$ , é redutoramente definido no gráfico da  $\tan(\delta)$ . Este processo denominado por  $\alpha$  ou  $\alpha_\alpha$ , associado ao movimento dentro da fracção cristalina, é também encontrado numa variedade de outros polímeros semicristalinos, como o polietileno, o poli (óxido de metileno),  $\beta$ -PVDF, entre outros [23,26-28] e a sua origem parece ser similar aquela encontrada no PVDF. Esta relaxação não é encontrada nos ensaios dieléctricos devido ao aumento da condutividade para temperaturas acima da temperatura ambiente.

Para temperaturas menores, são encontrados valores maiores para o módulo de restituição, relativamente às amostras de  $\alpha$ -PVDF. Contudo, após a relaxação  $\beta$  o valor de  $E'$  torna-se maior para as amostras compósitas, sendo que o aumento da rigidez toma lugar durante a transição vítrea. Neste contexto, deve ser notado que os valores de  $E'$  são da mesma ordem de magnitude dos módulos elásticos encontrados nos ensaios mecânicos quase-estáticos [14].

#### 4.4.3.2 Comportamento com a concentração

A ilustração 4.9 revela o comportamento do módulo de restituição para  $\alpha$ -PVDF com diferentes quantidades de partículas de PZT.

Tal como esperado, o módulo de restituição aumenta com o crescimento da concentração de PZT, mas este crescimento é mais pronunciado, em termos de valor máximo, para a amostra com tamanho de partícula de  $2,35\ \mu\text{m}$ . O  $\beta$ -PVDF/PZT tem um comportamento similar com aquele descrito para as amostras compósitas de  $\alpha$ -PVDF/PZT.



**Ilustração 4.9 - Variação de  $E'$  com a frequência para as amostras compósitas de  $\alpha$ -PVDF/PZT a)  $\phi=0,84 \mu\text{m}$  e b)  $\phi=2,35 \mu\text{m}$ . Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente com frequência de 1 Hz.**

## 4.5 CONCLUSÕES

Filmes finos de compósitos de PVDF/PZT, altamente flexíveis, nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , foram produzidos por evaporação do solvente do PVDF em DMA.

A inclusão de partículas cerâmicas não afecta a fase cristalina do PVDF, sendo que as condições de processamento são as principais responsáveis pelo aparecimento pelas distintas fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A estrutura esferulítica do  $\alpha$ -PVDF puro é destruída para as fracções volúmicas de PZT maiores. O mesmo ocorre com a porosidade característica do material de fase  $\beta$ .

As propriedades dieléctricas dos compósitos são principalmente afectadas pelo conteúdo de partículas cerâmicas. Os valores de  $\epsilon'$  aumentam com o crescimento da fracção volúmica das partículas de PZT. A fase cristalina do polímero e o tamanho médio das partículas têm um papel predominante na resposta dieléctrica das amostras. O aumento da constante dieléctrica é melhor descrito pelos modelos que têm em conta as interacções polímero-cerâmico. O comportamento com a temperatura da resposta dieléctrica é afectado pela relaxação a baixas temperaturas e pela condutividade a altas temperaturas. A interface polímero-cerâmico desempenha um papel importante nos efeitos acima mencionados.

A introdução de partículas cerâmicas afecta também a resposta dinâmica. Os resultados de ADM revelam duas relaxações principais nas amostras compósitas, tal como no polímero puro: processo a baixa temperatura com máximo para  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , associado à transição vítrea,  $T_g$ , do polímero (relaxação  $\beta$ ) e da relaxação  $\alpha$  para temperaturas acima de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para a temperatura ambiente, o módulo de restituição aumentou com a concentração de PZT.

## 4.6 REFERÊNCIAS

- [1] C.A. Rogers, J. Intell. Mater. Syst. Struct. (1993)4, 4–12.
- [2] R.E. Newnham, G.R. Ruschau, J. Intell. Mater. Syst. Struct.(1993)4,289–294.
- [3] A.J. Lovinger, in *Developments in Crystalline Polymers*, vol. 1,ed. by D.C. Basset (Elsevier, London, 1982).
- [4] C.J. Dias, D.K. Das-Gupta, IEEE Trans. Dielectr.Electr. Insulation (1996) 3(5), 706–734
- [5] G.M. Odegard, Acta Mater. (2004) 52, 5315–5330.
- [6] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Mater. Res. Bull. (1978)13,525–536.
- [7] T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, J. Appl. Phys.(1979)50(7), 4904–4912.
- [8] T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama, J. Appl. Phys. (1982) 53, 4328–4332.
- [9] T. Bhimasankaram, S.V. Suryanarama, G. Prasad, Curr. Sci. (1998) 74 (11), 967–976.
- [10] S.P. Marra, K.T. Ramesh, A.S. Douglas, Compos. Sci. Technol. (1999) 59, 2163–2173.
- [11] D.K. Das-Gupta, Ferroelectrics (1981) 33, 75–89.
- [12] R. Gregório Jr., M. Cestari, F.E. Bernardino, J. Mater. Sci. (1996) 31,2925–2930.
- [13] V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez, A.S. Pouzada, R. Gregório Jr., (2006) Mater. Sci. Forum 872, 514–516.
- [14] S. Lanceros-Méndez, M.V. Moreira, J.F. Mano, V.H. Schmidt, G.Bohannan, Ferroelectrics (2002) 273, 15.
- [15] V. Sencadas, C.M. Costa, V. Moreira, J. Monteiro, S.K. Mendiratta,J.F. Mano, S. Lanceros-Méndez, e-Polymers (2005)002.
- [16] V. Sencadas, R. Gregorio Filho, S. Lanceros-Méndez, J. Non-Cryst. Solids (2006)352 (21–22), 2226–2229.
- [17] R. Gregorio Jr., R.C. Capitão, J. Mater. Sci. (2000)35, 299–306.
- [18] L.E. Cross, Mater. Chem. Phys. (1996) 43, 108–115.
- [19] A. Amin, R.E. Newnham, L.E. Cross, D.E. Cox, J. Solid StateChem. (1981)37, 248–255.
- [20] A. Wu, P.M. Vilarinho, V.V. Shvartsman, G. Suchaneck, A.L.Kholkin, Nanotechnology (2005)16, 2587–2595
- [21] C.-W. Nan, Phys. Rev. B (2001) 63, 176201.

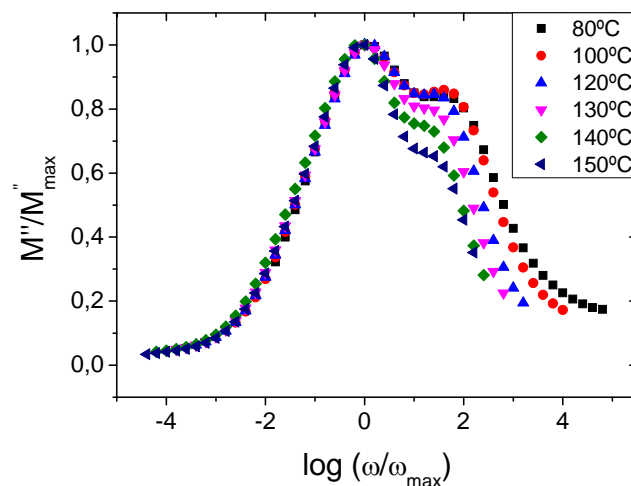


- [22] J. Paletto, R. Goutte, L. Eyraud, J. Solid State Chem. (1973)6, 58–66.
- [23] J.W. Sy, J. Mijovic, Macromolecules (2000) 33, 933–946.
- [24] M. Arous, H. Hammami, M. Lagache, A. Kallel, J. Non-Cryst.Solids (2007)353(47–51), 4428–4431.
- [25] J.C. Dyre, T.B. Schroder, Rev. Mod. Phys. (2000)72(3), 873–892.
- [26] J. Mijovic, J.W. Sy, T.K. Kwei, Macromolecules (1997) 30, 3042–3050.
- [27] J.F. Mano, V. Sencadas, A. Mello Costa, S. Lanceros-Méndez, Mater. Sci. Eng. A (2004)370, 336–340
- [28] A. Linares, J.L. Acosta, Eur. Polym. J. (1997) 33, 467–473.



## CAPÍTULO 5

### INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA E SUA CONCENTRAÇÃO NA RESPOSTA DIELÉCTRICA PARA ALTAS E BAIXAS TEMPERATURAS DOS COMPÓSITOS DE PVDF/PZT.



- Este Capítulo foi baseado na seguinte publicação:

S. Firmino Mendes, C.M. Costa, R. Sabater i Serra, A. Andraio Baldalo, V. Sencadas, R. Gregório Jr., J.L. Gomes-Ribelles, S. Lanceros-Méndez. Influence of filler size and concentration on the low and high temperature dielectric response of poly(vinylidene fluoride) / $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  composites. *Journal of Polymer Research*, *submetido*

## 5.1 INTRODUÇÃO

As propriedades dieléctricas dos nanocompósitos resultam da combinação de dois ou mais materiais que, pelas características intrínsecas dos mesmos, permitem, isoladamente, a oportunidade de construir uma resposta macroscópica compósita adequada [1,2]. Os compósitos polímero-cerâmico electroactivos tomam especial vantagem pela elevada resposta dieléctrica e piezoeléctrica, fornecida pelas inclusões cerâmicas, bem como pela baixa densidade e boas propriedades mecânicas da matriz polimérica [3,4]. As propriedades finais do compósito cerâmico-polímero vão depender na forma como as inclusões e a matriz suporte estão correlacionadas [5].

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero semicristalino conhecido pelo seu incomum polimorfismo dentro dos materiais poliméricos. O PVDF apresenta cinco fases cristalinas, conhecidas como: fase  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ , dependendo das condições de processamento [6]. A fase  $\alpha$  revela uma cadeia estrutural não polar TGT'G' e é obtida tipicamente por cristalização, a partir do fundido, ou pela evaporação do solvente, para temperaturas superiores a 100 °C e com razões de estiramento entre 2 e 5 [7,8]. Filmes não orientados, exclusivamente na fase  $\beta$ , podem ser obtidos por cristalização do PVDF a partir de uma solução de *N,N*-dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA) para temperaturas abaixo de 70 °C [9]. O material resultante revela alta porosidade, é opaco e mecanicamente frágil. Estas propriedades podem, não obstante, ser melhoradas através de um tratamento apropriado de temperatura/pressão [10]. O PVDF apresenta dois processos principais de relaxação: um a baixas temperaturas, denominado por  $\alpha_\alpha$  ou  $\beta$ , referente aos movimentos segmentários cooperativos dentro das cadeias da região amorfa, para temperaturas acima da transição vítrea ( $T_g$ ) e a relaxação  $\alpha$  ou  $\alpha_c$ , que é normalmente emergente para temperaturas acima dos 60 °C e que está associada aos movimentos moleculares dentro da fracção da fase cristalina do material [9,11,12] ou na interface da região cristalina-amorfa [13]. O ferroeléctrico Titanato Zirconato de Chumbo ( $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ ,  $0 < x < 1$ , (PZT)) cristaliza numa estrutura perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$  [14]. Os cerâmicos de PZT são utilizados comumente em dispositivos para aplicações, tais como sistemas micro mecânicos, transdutores piezoeléctricos, micro actuadores, sensores piroeléctricos, entre outros [15,16]. O diagrama de fase é complexo e apresenta uma das mais interessantes características, patentes na existência de uma fronteira da fase morfotrópica (MPB) dividindo a transição da fase ferroeléctrica em uma região de fase romboédrica, rica em átomos de Zircónio e uma região tetragonal cristalina, rica em átomos de Titânio. À temperatura ambiente, a MPB encontra-se na região  $\text{Zr/Ti} = 53/47$  e é aqui que as propriedades dieléctricas e electroactivas do cerâmico se tornam maiores [17].

No que diz respeito aos polímeros baseados em compósitos de PZT, Furukawa et al. publicaram um estudo sobre o efeito das partículas cerâmicas nos vários sistemas polímero/PZT [5]. Para o PVDF/PZT conclui-se que o efeito piezoeléctrico é devido às partículas cerâmicas, a menos que a quantidade de PZT seja manifestamente reduzida. Foram desenvolvidas considerações teóricas para prever os módulos elásticos e as

constantes dielétricas e piezoelétricas dos sistemas binários compósitos de PVDF/PZT [18], suportando adicionalmente o facto de as propriedades electroactivas do sistema binário compósito serem originárias da piezoelectricidade do cerâmico.

Em geral, a elevada constante dielétrica das inclusões cerâmicas permitem uma maior permitividade complexa dos compósitos polímero/cerâmico para volumes moderados das inclusões de PZT e um pronunciado efeito piezoelétrico relativamente ao polímero puro, quando introduzido um maior conteúdo cerâmico.

Por outro lado, os compósitos cerâmico-polímero tornam-se mais rígidos com o aumento do conteúdo cerâmico, os compósitos tornam-se mais frágeis e exibem um comportamento não-linear, patente na relação dinâmica da tensão-deformação [19]. Ambos os módulos, de restituição e de perda, aumentam com o crescimento de conteúdo cerâmico. O efeito da fracção volúmica relativa de PVDF/PZT nas propriedades dielétricas e piezoelétricas dos compósitos foi também estudado, através da preparação de compósitos por prensagem quente e fria. Ficou demonstrado que as respostas dielétricas e piezoelétricas dos compósitos, por prensagem a quente, são bastante superiores às aquelas processadas pelo método de prensagem a frio, devido à formação de  $\beta$ -PVDF e ao melhor acoplamento dos dois materiais em causa, conseguido pelo primeiro método de processamento [20].

Investigou-se, recentemente, o efeito da fase polimérica, o efeito da fracção das inclusões e seu tamanho, na morfologia e na resposta mecânica e dielétrica dos compósitos, ressaltando a relevância de vários parâmetros para aferir a resposta do material [21,22]. Embora todos os estudos, referidos na literatura pela relevância das suas aplicações, foquem a resposta dielétrica dos compósitos, em função da temperatura e da frequência, esta não está definitivamente percebida. Em particular, é importante avaliar a influência das inclusões nos processos de relaxação poliméricos, bem como as possíveis contribuições da polarização interfacial de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [5,19,22]. A polarização interfacial, ou polarização MWS, aparece em meios heterogéneos devido à acumulação de cargas nas interfaces e devido à formação de dipolos nas partículas cerâmicas dielétricas [5,18,23,24]. Este processo é observado na relaxação dipolar patente na dependência da permitividade com a frequência [5,18,23]. A polarização interfacial está intimamente ligada com a condutividade e permitividade dos constituintes individuais do material compósito, enquanto nos polímeros compósitos emerge nas regiões de baixa frequência [25,26].

No presente estudo, as amostras compósitas de PVDF/PZT, com diferentes concentrações e tamanhos de partícula de PZT, foram preparadas por solução nas fases,  $\alpha$  e  $\beta$ , não-polar e polar respectivamente, do PVDF. A influência do tamanho da partícula e sua concentração, foram abordadas na dependência da resposta dielétrica, com a temperatura e com a frequência, focando em particular a relaxação  $\alpha_a$  para baixas temperaturas. O comportamento para altas temperaturas, relacionou-se com as contribuições da condutividade e com o aparecimento da relaxação de Maxwell-Wagner-Sillars.

## 5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os filmes poliméricos compósitos de PVDF com partículas de PZT  $[(\text{PbZr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3]$  foram preparados seguindo um método descrito no capítulo anterior [22]. Brevemente, os compósitos polímero-cerâmico foram preparados dispersando pó cerâmico numa solução de PVDF em dimetilacetamida (DMA). A concentração inicial foi de 0,2 g de PVDF (Foraflon F4000 – Atochem) por mililitro de DMA. O tamanho médio das partículas foi de 0,84, 1,68 e 2,35  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Os filmes flexíveis, de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , foram obtidos espalhando a suspensão num prato de vídeo que foi mantido a 65 °C durante uma hora. Esta temperatura foi escolhida com o objectivo de permitir a cristalização do  $\beta$ -PVDF, electroactivo [9,27]. Após este procedimento, as amostras foram aquecidas num forno à temperatura de 80 °C, por 12 horas, com o objectivo de remover qualquer traço de solvente. A quantidade de inclusões cerâmicas estende-se de 10 a 40 % em volume. Percentagens superiores a 40 % resultam em filmes mais frágeis e a conectividade dos compósitos não é garantida. Com o objectivo de obter  $\alpha$ -PVDF, os filmes de PVDF/PZT foram posteriormente fundidos a 220 °C, durante 10 minutos e arrefecidos à temperatura ambiente.

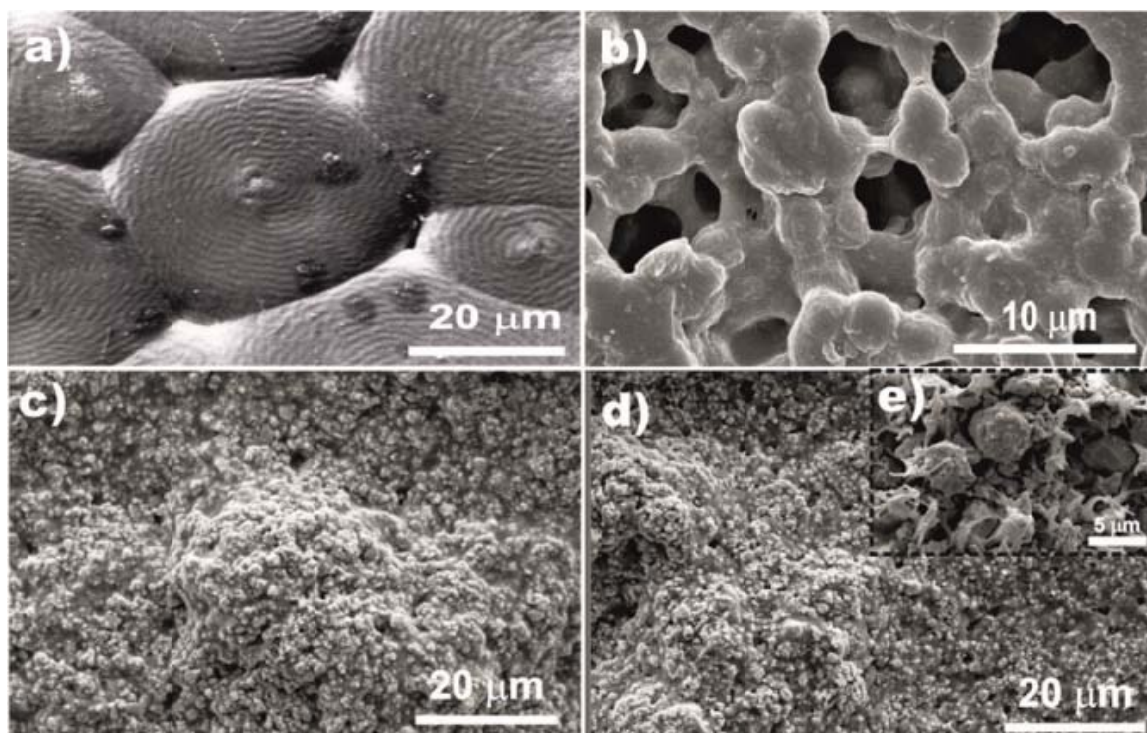
Os ensaios das medições dieléctricas foram realizados nas várias amostras, utilizando um analisador de impedância *Alpha-S*. O controlo de temperatura foi assegurado pelo sistema *Quatro Cryosystem* da *Novocontrol GmbH*. As amostras sujeitas aos ensaios de espectroscopia dieléctrica foram previamente limpas, com álcool e secas à temperatura ambiente, durante aproximadamente duas horas. Posteriormente, foram depositados eléctrodos de Ouro na superfície, com um diâmetro de 5 mm, com o auxílio de um *Polaron Coater SC502*.

O portador de amostras, com um conversor dieléctrico activo, foi montado num crióstato *BDS 1100* e exposto a uma atmosfera de azoto aquecida, que evaporava de um *Deward* com azoto líquido. As medidas isotérmicas foram realizadas entre -120 °C e os 150 °C (estabilidade térmica de 0.1 °C). A permitividade dieléctrica complexa foi determinada em função da frequência ( $10^{-1}$  até  $10^7$  Hz).

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Variações microestruturais

A evolução da microestrutura dos filmes foi previamente estudada [22] pela microscopia electrónica de varrimento (MEV). A ilustração 5.1 revela a microestrutura do PVDF nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , para o polímero puro e para as amostras de PVDF/PZT com diferentes fases cristalinas de polímero.



**Ilustração 5.1 - Microestrutura das amostras de PVDF:** a)  $\alpha$ -PVDF, b)  $\beta$ -PVDF, c)  $\alpha$ -PVDF/PZT (40 % PZT,  $\phi=0.84 \mu\text{m}$ ) e d)  $\beta$ -PVDF/PZT (40 % PZT,  $\phi=1.68 \mu\text{m}$ ). Inserção: e) secção recortada  $\beta$ -PVDF/PZT 40 % (d)

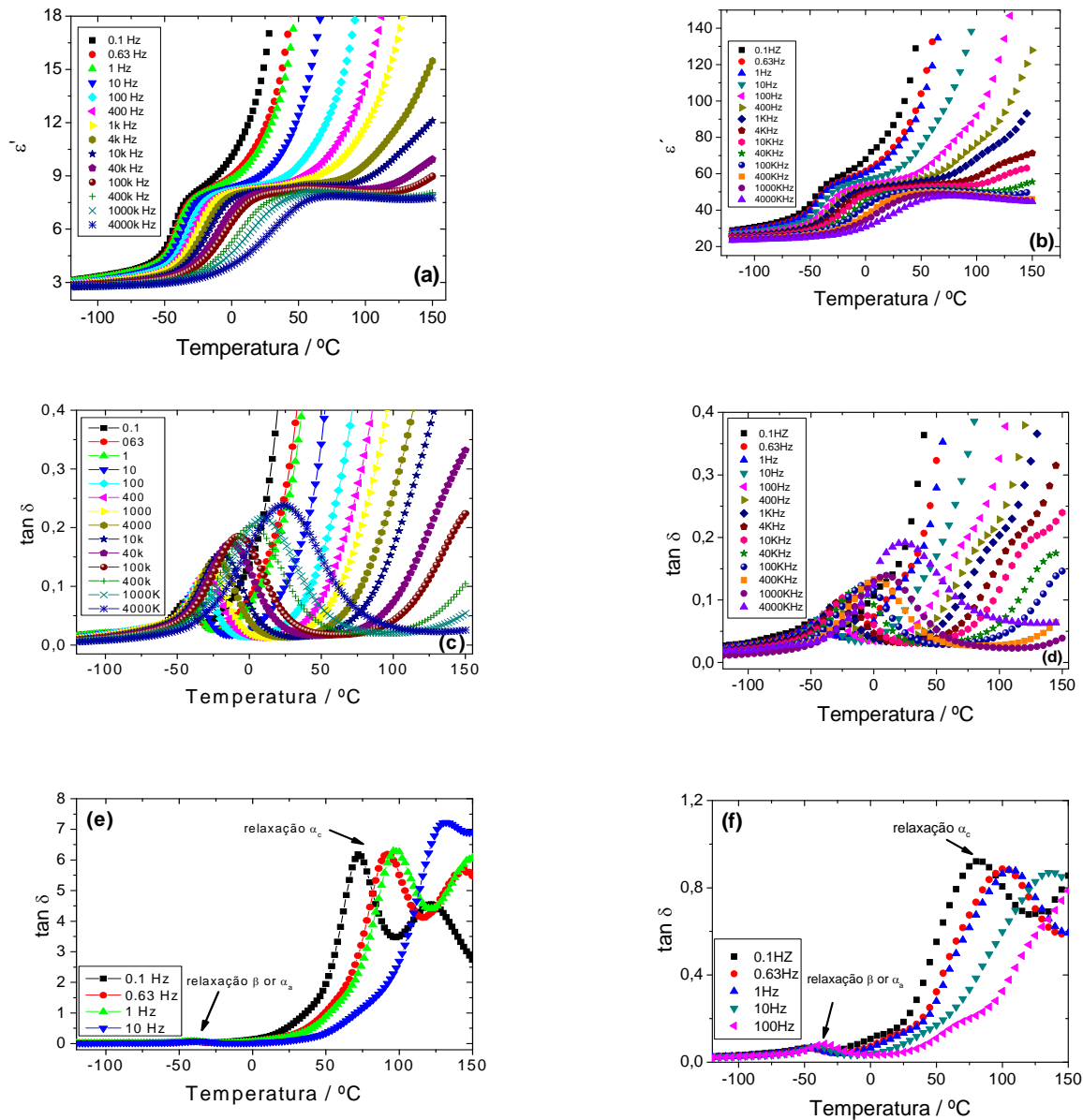
Para todos os compósitos, as partículas cerâmicas estão aleatoriamente distribuídas dentro da matriz polimérica (ilustração 5.1 c) e d)), sendo que as maiores esferulites, características do  $\alpha$ -PVDF [28] desaparecem com o aumento do conteúdo cerâmico (ilustração 5.1 a) e d)). É também observado que o aumento do conteúdo cerâmico reduz a porosidade característica dos filmes de  $\beta$ -PVDF obtidos por extração do solvente, para temperaturas abaixo de  $70^\circ\text{C}$  (ilustração 5.1 b) e d)) [10].

A inclusão de maiores quantidades de partículas cerâmicas (20 % ou maiores) destrói a estrutura esferulítica da matriz de  $\alpha$ -PVDF e os aglomerados das partículas de PZT aumentam [21,22]. A cinética de cristalização do  $\alpha$ -PVDF é caracterizada pelo crescimento das esferulites com nucleação heterogênea e, tipicamente, o diâmetro médio das esferulites está numa extensão de 10 a  $100 \mu\text{m}$ , dependendo da temperatura de cristalização [21,28]. Para baixa quantidade de PZT os processos de nucleação serão afectados e observa-se que o tamanho das esferulites diminui com o decréscimo do tamanho de partícula cerâmica [21].

### 5.3.2 Resposta dielétrica geral

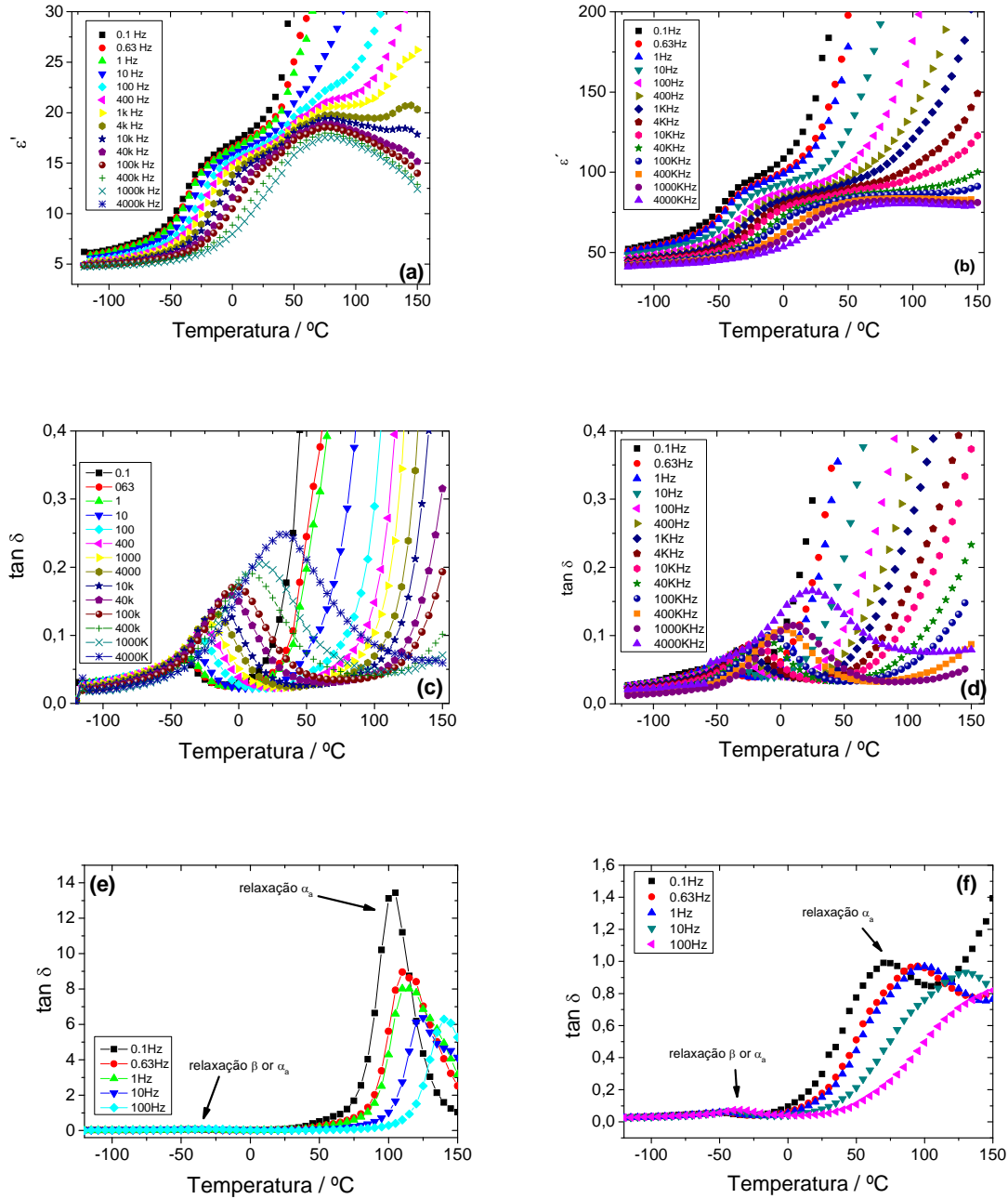
A espectroscopia de relaxação dielétrica (ED) foi usada para estudar a resposta dielétrica e relacionar os movimentos moleculares, bem como as relaxações estruturais evidenciadas nos compósitos [9]. A ilustração 5.2 apresenta a evolução da permissividade relativa ( $\epsilon'$ ) e factor de dissipação ( $\tan \delta$ ), em função da temperatura, para diferentes frequências, para o  $\alpha$ -PVDF e para o  $\alpha$ -PVDF/PZT, com 40 % de PZT e com tamanho médio de grão igual a 1,68  $\mu\text{m}$ . Foi observado um aumento generalizado do valor da permissividade relativa da matriz polimérica com as inclusões de PZT, tal como observado anteriormente [21,22]. Este aumento ocorre mesmo para baixas quantidades de inclusões e para todos os tamanhos de grão numa forma generalizada (ilustração 5.2). Os resultados obtidos para as amostras compósitas, ilustração 5.2 d), revelam uma relaxação a baixa temperatura  $\alpha_a$  [29], comprovando a existência de segmentos de movimentos cooperativos dentro da fase amorfa [9,12]. A relaxação  $\alpha_c$ , do PVDF, aparece para temperaturas acima dos 60 °C, conjuntamente com efeitos devidos à condutividade, para altas temperaturas do material, o que supõe o processo de relaxação  $\alpha_c$  (ilustração 5.2) [30]. Esta relaxação também é detectada pelas análises dinâmicas-mecânicas [31].





**Ilustração 5.2** - Permittividade relativa e factor de dissipação em função da temperatura e da frequência para:  $\alpha$ -PVDF a), c) e e); 40 % PZT em  $\alpha$ -PVDF ( $\phi=1,68 \mu\text{m}$ ) b), d) e f). Note a mudança da magnitude da escala do gráfico a) ao b). e) e f) apresentam o factor de dissipação para ambas as relaxações  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$

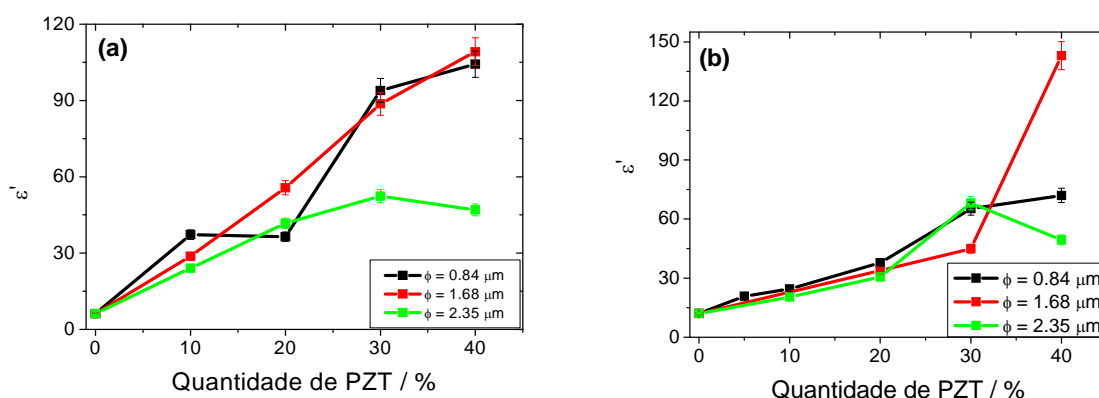
Foram processadas medidas da permissividade complexa, nas amostras compósitas de  $\beta$ -PVDF/PZT, com a intenção de avaliar o efeito da matriz polimérica na resposta geral da permissividade relativa. A ilustração 5.3 mostra a evolução da permissividade complexa para o  $\beta$ -PVDF e para o compósito de  $\beta$ -PVDF/PZT. O comportamento geral é semelhante àquele observado no  $\alpha$ -PVDF.



**Ilustração 5.3 - Permittividade e perda dielétrica em função da temperatura e da frequência para o  $\beta$ -PVDF a) e c) e  $\beta$ -PVDF com 40 % de inclusões de PZT e tamanho médio de 1,68  $\mu\text{m}$  b) e d). e) e f) factor de dissipação para as relaxações  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$**

As inclusões de partículas cerâmicas na matriz PVDF aumentam a permissividade relativa das amostras compósitas para ambas as fases (ilustrações 5.2, 5.3 e 5.4). À temperatura ambiente (20 °C, 100 Hz),  $\epsilon'$  aumenta mais de cinco vezes para a amostra com maior quantidade de partículas de PZT ( $\epsilon' = 56$  e 92, para  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF/PZT, respectivamente) quando comparado com o polímero ( $\epsilon' = 7$  e 12, para  $\alpha$  e  $\beta$  PVDF, respectivamente) [11,21].

O tamanho das partículas é relevante para o valor final de  $\varepsilon'$ , sendo os valores ligeiramente maiores para as partículas com tamanhos mais pequenos de PZT (ilustração 5.4). Pode concluir-se que a influência principal no valor da constante dielétrica do compósito é devida às inclusões cerâmicas [21,22], sendo o volume da fracção cerâmica o principal responsável pelos valores da constante dielétrica do compósito. Existe adicionalmente uma contribuição da matriz polimérica e uma tendência generalizada para maiores constantes dielétricas para as matrizes compósitas de  $\alpha$ -PVDF. Os detalhes teóricos e experimentais relacionados com a dependência da permitividade, e seu comportamento relativamente à concentração das inclusões, está descrito amplamente na literatura desta matéria [21,22].



**Ilustração 5.4 - Evolução de  $\varepsilon'$  em função da concentração das inclusões com diferentes tamanhos de  $\alpha$ -PVDF/PZT a) e  $\beta$ -PVDF/PZT b) compósitos. Os pontos são resultados experimentais à temperatura ambiente e a 1 kHz**

Os valores da constante dielétrica para um dado conteúdo cerâmico são ligeiramente maiores para a matriz  $\alpha$ -PVDF (ilustração 5.4), exceptuando os compósitos com concentrações de 40 %. A natureza polar da matriz de  $\beta$ -PVDF [11] e a sua maior constante dielétrica permite um melhor acentuar da resposta dielétrica do polímero-cerâmico e por consequência uma maior resposta dielétrica generalizada. Por outro lado, este efeito é apenas atingido para maiores concentrações de  $\beta$ -PVDF, obtidas por evaporação do solvente, possuindo uma microestrutura porosa característica, que reduz a resposta dielétrica [10].

Para maiores quantidades de partículas de PZT, as estruturas porosas e esferulíticas da fase  $\beta$  do polímero, são destruídas para uma concentração acima dos 20 %, sendo obtida uma estrutura compósita compacta (ilustração 5.1) [10,32].

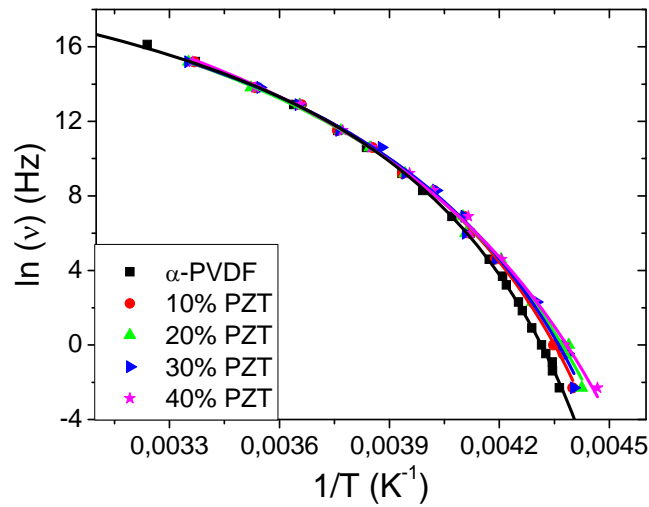
### 5.3.3 Relaxação $\alpha_a$ a baixa temperatura

A dinâmica da relaxação  $\alpha_a$ , a baixa temperatura, observada para as fases compósitas de  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF, foi analisada na óptica do formalismo matemático de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF) [33], ver equação 5.1:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_{VFTH}}{k_B(T-T_0)}} \quad \text{equação 5.1}$$

Onde  $\tau$  é o tempo de relaxação,  $E_{VTF}$  é a energia de VFT,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T_0$  é a temperatura crítica para a qual os movimentos moleculares se tornam infinitamente pequenos [9,11,12].

As regressões obtidas para os compósitos, com diferentes quantidades de cerâmico electroactivo, estão apresentadas na ilustração 5.5, ao passo que os parâmetros da regressão estão na tabela 5.1.



**Ilustração 5.5 - Regressão de VFT para a relaxação  $\beta$  das amostras compósitas de  $\alpha$ -PVDF com vários conteúdos de PZT ( $\phi=1.68 \mu\text{m}$ ).**

A partir dos parâmetros de regressão de VFT, para a relaxação  $\alpha_a$ , é possível estimar o parâmetro de fragilidade [21], ver equação 5.2:

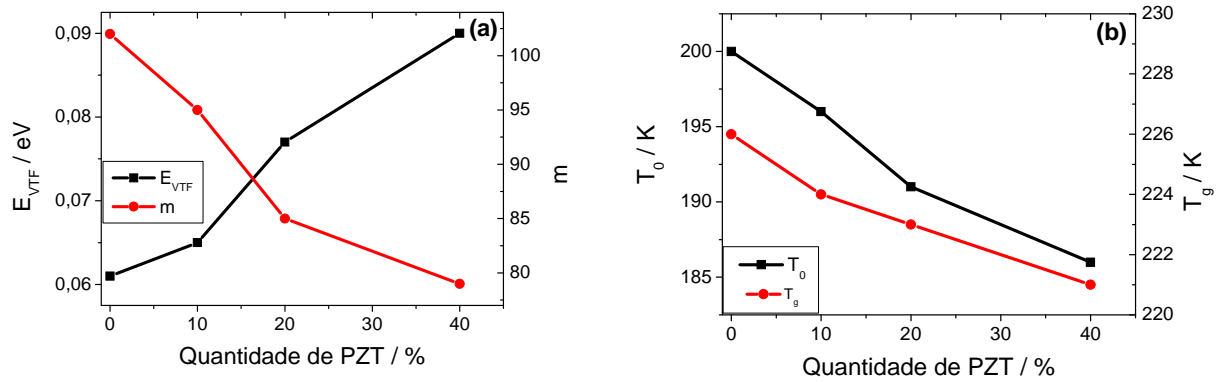
$$m = \frac{E_{VFT}/kT_g}{\ln 10(1 - T/T_0)} \quad \text{equação 5.2}$$

Onde  $m$  é uma indicação da magnitude da variação das propriedades do material (viscosidade, tempo de relaxação) à medida que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é atingida. Um valor elevado de  $m$  define um material frágil, enquanto um material forte pode ser considerado para valores mais baixos [22]. O valor de  $m$  ( $T_g$ ) calculado pelos parâmetros de VFT é determinado na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), onde o tempo de relaxação equivale a 100 s. A tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros de fragilidade dos compósitos  $\alpha$ -PVDF e  $\beta$ -PVDF/PZT.

**Tabela 5.1 - Parâmetros de regressão de VFT obtidos para a relaxação  $\beta$ , para amostras de  $\alpha$ -PVDF com várias quantidades de PZT e tamanho médio de grão igual a 1,68  $\mu\text{m}$** 

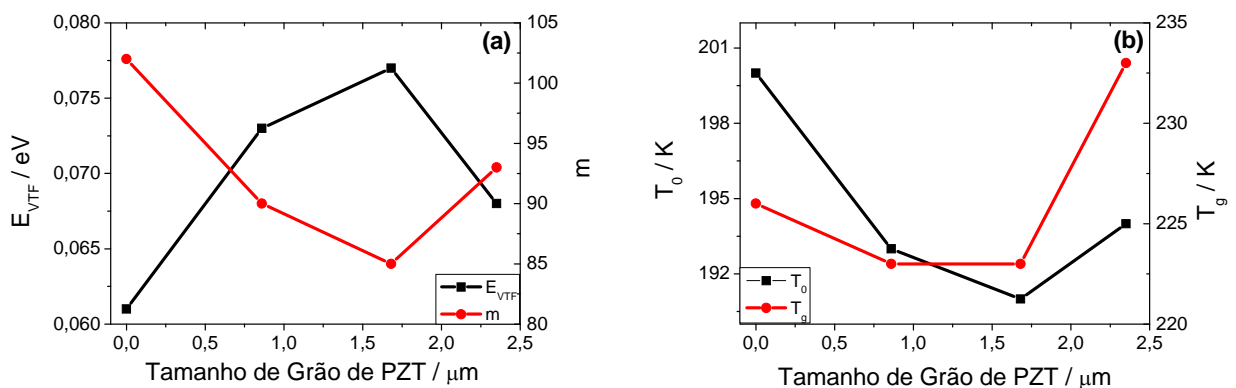
Amostras	$\tau_0$	$E_{\text{VFT}}$	$T_0$	$T_g$	m
$\phi = 1,68 \mu\text{m}$	$(\text{s})^{-1}$	$(\text{eV})$	$(\text{K})$	$(\text{K})$	
<b><math>\alpha</math>-PVDF</b>	$1.84 \times 10^{-10}$	0.061	200	226	102
<b>10 % PZT</b>	$1.52 \times 10^{-10}$	0.065	196	224	95
<b>20 % PZT</b>	$0.62 \times 10^{-10}$	0.077	191	223	85
<b>40 % PZT</b>	$1.91 \times 10^{-10}$	0.090	186	221	79

A evolução dos parâmetros de regressão em função da concentração das inclusões para os compósitos com tamanho médio de 1,68  $\mu\text{m}$  estão apresentados na ilustração 5.6. As inclusões de partículas de PZT afectam a dinâmica da relaxação  $\alpha_a$  do  $\alpha$ -PVDF. O aumento da  $E_{\text{VFT}}$  com o conteúdo de PZT é observado à frente (ilustração 5.6 a)). Por outro lado, observa-se, para as amostras compósitas, um decréscimo de  $T_0$  e  $T_g$  (ilustração 5.6 b)). Além do mais, o parâmetro de fragilidade diminui com o aumento do conteúdo das inclusões. Angell, baseado em representações do tempo de relaxação em função de  $T_g$ , sugeriu uma escala de forte a frágil para classificar os diferentes materiais [34,35]. De acordo com esta escala, o efeito da concentração das partículas de PZT gera um comportamento forte na estrutura compósita do material. Este resultado sugere que o cerâmico funciona como defeito na estrutura polimérica e que não existe qualquer ligação química ou física entre as partículas da matriz polimérica. Quando a concentração de PZT é superior a 20 % as cadeias poliméricas são forçadas a cristalizar no espaço entre o envolvimento cerâmico, em domínios contíguos, deixando menos espaço livre e consequentemente dificultando os movimentos das cadeias e limitando as interações de curto e longo alcance [26]. Este facto induz um decréscimo do grau de cristalinidade da matriz polimérica [21,22] e, como resultado, surge uma diminuição no parâmetro de fragilidade do compósito.



**Ilustração 5.6 - Evolução dos parâmetros de fragilidade de VFT para a relaxação  $\beta$  do compósito de  $\alpha$ -PVDF/PZT com tamanho médio de grão igual a  $1.68 \mu\text{m}$ : a)  $E_{VTF}$  e  $m$ ; b)  $T_0$  e  $T_g$**

A influência do tamanho das partículas na matriz polimérica é representado para 20 % de conteúdo cerâmico na ilustração 5.7. É demonstrado que  $E_{VFT}$  aumenta enquanto  $T_0$  e  $T_g$  diminuem, com o crescente aumento do tamanho da partícula, para tamanhos médios abaixo de  $2,35 \mu\text{m}$ . Para o maior tamanho médio de partícula, os comportamentos são invertidos. Para um crescente tamanho de partícula, com uma dada fracção volumétrica, há menos partículas dentro da matriz polimérica. Este facto aumenta a energia de activação, o que resulta num valor mais forte para o parâmetro de fragilidade, à medida que o envolvimento das partículas cerâmicas na matriz polimérica é reduzido, tornando-se as partículas cerâmicas barreiras de dificuldade, sentidas como defeitos intrínsecos à cristalização do polímero. Este comportamento é similar àquele observado com o aumento da concentração de PZT na matriz polimérica.



**Ilustração 5.7 - Evolução dos parâmetros de ajuste de VFT da relaxação  $\beta$  para compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT com 20 % de partículas PZT e com diferentes tamanhos de grão: a)  $E_{VTF}$  e  $m$ ; b)  $T_0$  e  $T_g$**

A dinâmica do processo de relaxação  $\alpha_a$  na matriz de  $\beta$ -PVDF, analisada pelo formalismo de relaxação de VFT (equação 5.1) tem como resultado valores e comportamentos similares com aqueles observados nos compósitos de  $\alpha$ -PVDF. Tal como

esperado, a natureza da fase amorfa do polímero é independente da fase cristalina do polímero e é afectada de modo semelhante pela presença das inclusões cerâmicas.

Neste sentido, conclui-se que a influência da fase cristalina do polímero tem menor influência na resposta global dieléctrica dos compósitos do que o efeito da presença das inclusões de PZT [22]. O desempenho dieléctrico dos compósitos está intimamente relacionado com a quantidade de cerâmico presente na matriz. Por outro lado, o tamanho das inclusões desempenha um papel relevante na determinação dos parâmetros de relaxação da fase amorfa do polímero inserido nos compósitos.

### 5.3.4 Relaxação $\alpha_a$ a alta temperatura

A variação da  $\tan(\delta)$ , em função da frequência, para o PVDF, revela a relaxação  $\alpha_c$  com comportamento distinto na fase cristalina: para a fase  $\alpha$ -PVDF a intensidade da  $\tan \delta$  aumenta ligeiramente com a frequência, enquanto para o  $\beta$ -PVDF a intensidade diminui bruscamente (ilustrações 5.2 e 5.3). Para além disso, esta relaxação, para o  $\alpha$ -PVDF, tem lugar a temperaturas mais baixas, para uma dada frequência e é menos intensa para o  $\beta$ -PVDF. A amostra de  $\alpha$ -PVDF, para 0,1 Hz, apresenta duas relaxações, conjuntamente com a relaxação  $\alpha_a$ .

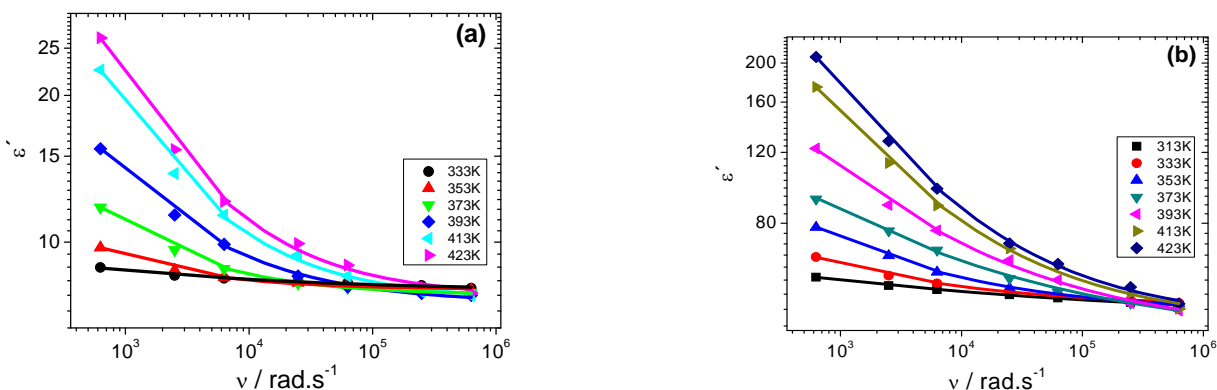
A relaxação  $\alpha_c$  é, considerada por muitos autores, devida à orientação dipolar da fase cristalina do polímero [9]. Apesar disso, em trabalhos mais recentes [13,14,15], demonstrase que a intensidade do campo eléctrico, usada na espectroscopia dieléctrica ( $\leq 30\text{kV/cm}$ ), não é suficiente para orientar os dipolos eléctricos na região cristalina e consequentemente a relaxação deve ser associada aos dipolos na interface entre as regiões cristalinas e amorfas. Nesta região, os dipolos sofrem interacções mais fortes relativamente àqueles situados na região amorfa, por outro lado, mais baixas do que aquelas encontradas na região cristalina, ficando orientados para temperaturas perto dos  $60^\circ\text{C}$  (temperatura dependente da frequência), dando origem à relaxação  $\alpha_c$ . Tal como é sabido, o  $\alpha$  e o  $\beta$ -PVDF apresentam diferentes morfologias, e consequentemente a região da interface amorfa-cristalina apresenta dissemelhanças, dando notoriedade às diferenças da relaxação  $\alpha_c$ . Usualmente, esta relaxação possui uma intensidade mais elevada do que a relaxação  $\alpha_a$ , o que se confirma no trabalho presente.

Com a inclusão do PZT, a relaxação  $\alpha_a$  diminui ligeiramente a sua intensidade, tendo a relaxação  $\alpha_c$  uma grande diminuição para ambas as amostras. Para o  $\beta$ -PVDF a relaxação é deslocada para temperaturas mais baixas. Estes efeitos devem ser alocados à variação da mobilidade ou à concentração dos dipolos na região interfacial das inclusões de PZT ou devido às alterações do volume total na região interfacial, onde as inclusões de PZT mudam o grau de cristalinidade e a morfologia do PVDF [22]. Neste sentido, o PZT deve concentrarse mais na região cristalina e interfacial, do que na fase amorfa do PVDF.

### 5.3.5 Resposta dieléctrica a alta temperatura

O crescimento da resposta dieléctrica global, nos compósitos para altas e baixas temperaturas, tem fortes contribuições devido à acumulação de impurezas iónicas nas interfaces das partículas de PZT e na polarização iónica, respectivamente [5]. Para materiais heterogéneos, as interfaces dão lugar a uma polarização interfacial de Maxwell-Wagner-Sillars [36]. Para partículas mais pequenas os efeitos interfaciais são maiores devido ao aumento efectivo da razão superfície/volume. Para altas temperaturas, estas cargas podem migrar no campo eléctrico aplicado para assegurar a condutividade do meio, o que é observado no comportamento a altas temperaturas para os compósitos de  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF. Estes transportadores livres são então bloqueados na interface entre as partículas de PZT e o PVDF, dois meios com diferente condutividade e permitividade, e por isso produzem dipolos induzidos. Tuncer et al. pormenorizaram cálculos numéricos, usando o método de elementos finitos para investigar as propriedades dieléctricas, dependentes da frequência das misturas binárias. É sugerido que as características dieléctricas, induzidas pelas misturas, são principalmente devidas aos efeitos da polarização interfacial. Em particular, a relaxação dielectrica é fortemente dependente da condutividade das fases e da topologia dos compósitos, [18,37] tal como demonstrado para os compósitos de PVDF/PZT, pela dependência dos parâmetros de relaxação com o tamanho da partícula para um dado conteúdo de inclusões (ilustração 5.7).

Para obter uma noção aprofundada da resposta dieléctrica do material, foi efectuada uma examinação detalhada da dependência da constante dieléctrica, com a frequência para altas temperaturas, relativamente aos compósitos de  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF/PZT efectuada com uma variação de 313 até 423 K (ilustração 5.8). Os resultados são semelhantes para ambas as fases cristalinas do polímero PVDF, sem diferença significativa para qualquer um dos parâmetros obtidos, quer no conteúdo das inclusões ou na dependência do tamanho de partícula. Por este facto, decorrendo do acima exposto, o foco será apontado à fase cristalina  $\alpha$ .



**Ilustração 5.8 - Constante dieléctrica a altas temperaturas, em função da frequência, para a)  $\alpha$ -PVDF e b) compósitos com 40 % de  $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi=1,68 \mu\text{m}$ ). As linhas a cheio correspondem à equação de ajuste 5.3**



A dependência da parte real da permitividade complexa, dependente da frequência para altas temperaturas, foi traçada para os compósitos de PVDF/PZT [19,27], patente na equação 5.3:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + A\omega^{-n} \quad \text{equação 5.3}$$

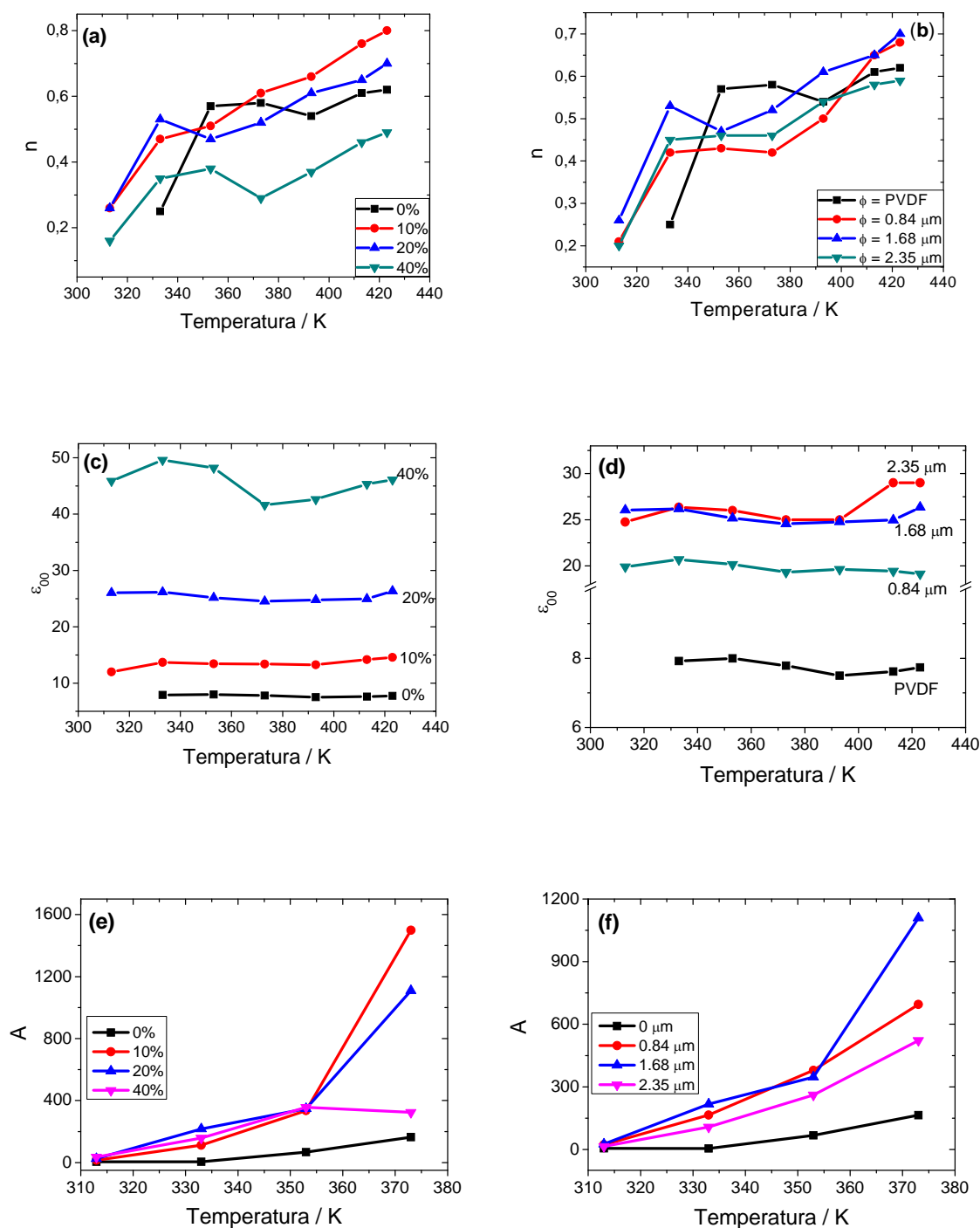
onde  $\varepsilon_{\infty}$  é o limite para altas frequências, para a parte real da permitividade dielétrica, que corresponde à permitividade estática do cristal não condutor, A e n são constantes. Os ajustes correspondentes são adicionalmente apresentados na ilustração 5.9.

A evolução dos parâmetros de ajuste de acordo com a equação 5.3, para as amostras de  $\alpha$ -PVDF/PZT, com diferentes quantidades de cerâmico, ( $\phi = 1,68 \mu\text{m}$ ) e diferente tamanho médio, para um dado volume de conteúdo cerâmico de PZT (20 %), é apresentada na ilustração 5.9.

Os valores obtidos são típicos da condução por saltos num meio desordenado. Genericamente falando, os resultados dos ajustes são similares para o PVDF puro e para os compósitos: as mudanças morfológicas acompanhando o aumento do conteúdos das inclusões, não parecendo influenciar os mecanismos de condução, embora afetem o número de transportadores de carga e/ou a sua mobilidade.

A tendência geral do parâmetro n, caracterizando a resposta dielétrica em função da frequência, é pequena ( $\sim 0.25$ ) e similar para todos os compósitos com temperaturas abaixo dos  $60^\circ\text{C}$ . Sublinhe-se que a temperatura está relacionada com a relaxação  $\alpha_c$  do polímero. Para esta temperatura, o salto relativamente ao parâmetro é cerca de  $\sim 0.5$ , indicativo de um aumento da dependência com a frequência, i.e. um aumento da correlação das contribuições pelo aumento da constante dielétrica (ilustração 5.9 a) e b)). Neste ponto, o valor n é maior para o polímero do que para os compósitos. A partir deste ponto, o parâmetro é independente da temperatura para o polímero puro e aumenta linearmente para os compósitos de PZT, sendo de um modo geral maior para concentrações mais pequenas e para tamanhos menores para uma dada temperatura (ilustração 5.9 a) e b)). Com respeito a outros parâmetros:  $\varepsilon_{\infty}$  permanece independente da temperatura e cresce com o aumento da concentração e com o tamanho de grão (ilustração 5.9 c) e d)). O factor A revela, por outro lado, um aumento com a temperatura, que é particularmente importante para temperaturas inferiores a  $80^\circ\text{C}$  (ilustração 5.9 e) e f)). Neste sentido, é claro que o aumento da constante dielétrica é principalmente devido ao efeito intrínseco da matriz polimérica, que se torna activa abaixo da relaxação  $\alpha_c$ , permitindo uma maior mobilidade na interface cristalina/amorfa e a espécies iónicas relacionadas, tal como indicam os valores alto de n para o polímero puro. O decréscimo do valor de n para concentrações e tamanhos crescentes indica a ruptura do mecanismo com o aumento do conteúdo cerâmico e do tamanho das inclusões. Elevando a temperatura, por outro lado, são activadas contribuições para a constante dielétrica a partir de iões interfaciais, permitindo saltos entre zonas

vizinhas e consequentemente uma maior correlação e dependência da frequência, tal como indicado pela subida do valor de  $n$ , e que se repercute adicionalmente no valor de  $A$ .

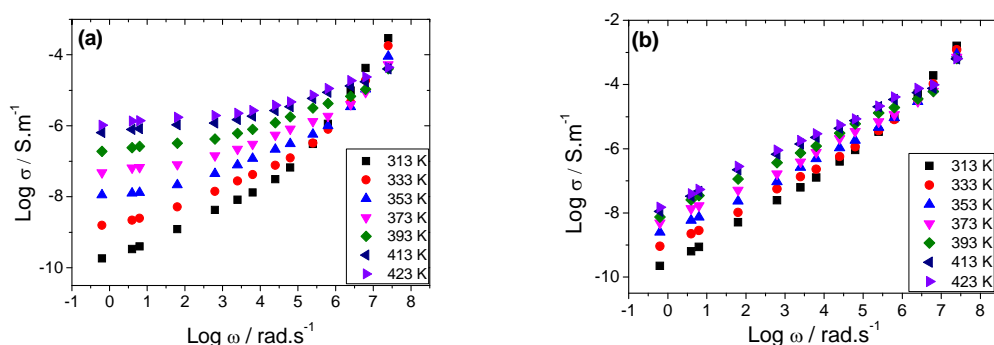


**Ilustração 5.9 - Evolução dos parâmetros de ajuste em função da temperatura, de acordo com a equação 5.3 para os compósitos de  $\alpha$ -PVDF/PZT em função da concentração de PZT para amostras com tamanho médio de grão igual a 1,68  $\mu\text{m}$  e em função do tamanho das partículas de PZT, com concentração de 20 % PZT**

O comportamento do PVDF a altas temperaturas é associado ao factor de dissipação (ilustração 5.2 e 5.3) e, como consequência, revela a característica iónica da condução, com influência do processo de MWS. Este comportamento é revelado pela representação da condutividade complexa. A parte real da condutividade, para o material dieléctrico, pode ser calculada a partir da equação 5.4, e patente nas medidas dieléctricas apresentadas nas ilustrações 5.10 e 5.11:

$$\sigma'(w) = \varepsilon_0 w \varepsilon''(w) \quad \text{equação 5.4}$$

Onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade para o vazio,  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular e  $\varepsilon''(w) = \varepsilon' \tan \delta$  é a parte imaginária da permissividade dieléctrica em função da frequência. O valor de  $\sigma'(w)$  para a matriz polimérica  $\alpha$ -PVDF e para a amostra  $\alpha$ -PVDF/PZT com 40 % de inclusões cerâmicas ( $\phi = 1,68 \mu\text{m}$ ) é representada na ilustração 5.10 em função da frequência para várias temperaturas. É observado um comportamento diferente para ambas as amostras, e que está relacionado com a constante dieléctrica para altas temperaturas (ilustração 5.8). O polímero puro PVDF apresenta dois regimes bem identificados, um para frequências mais baixas  $\omega = 10^4 \text{ rad.s}^{-1}$  apresentando uma condutividade principalmente afectada à condução por dc, para temperaturas mais altas, e uma dependência com a lei de potências para altas frequências, atribuída a uma contribuição da condutividade ac. Por outro lado, os compósitos de PVDF/PZT possuem um único regime para a medição da condutividade com um domínio de  $10^1 - 10^7$  para valores da frequência, o que revela que a principal contribuição da condutividade do compósito emerge da condutividade ac. A condutividade dc do compósito decresce devido à lei da condução para as partículas de PZT. É notado que para frequências abaixo de  $\omega = 10^4 \text{ Hz}$  o comportamento é similar para o polímero puro e para o compósito, ambos respeitando o valor da condutividade e a dependência com a frequência. A principal diferença entre as amostras é derivada a partir das contribuições dc, que são suprimidas com o aumento do conteúdo de PZT, devido a efeitos prejudiciais, causados pelas inclusões, à condutividade do polímero: a mobilidade das espécies iónicas contribui para a condutividade iónica, sendo captadas nas inclusões interfaciais (efeito MWS) e contribuindo por isso para a condutividade ac.

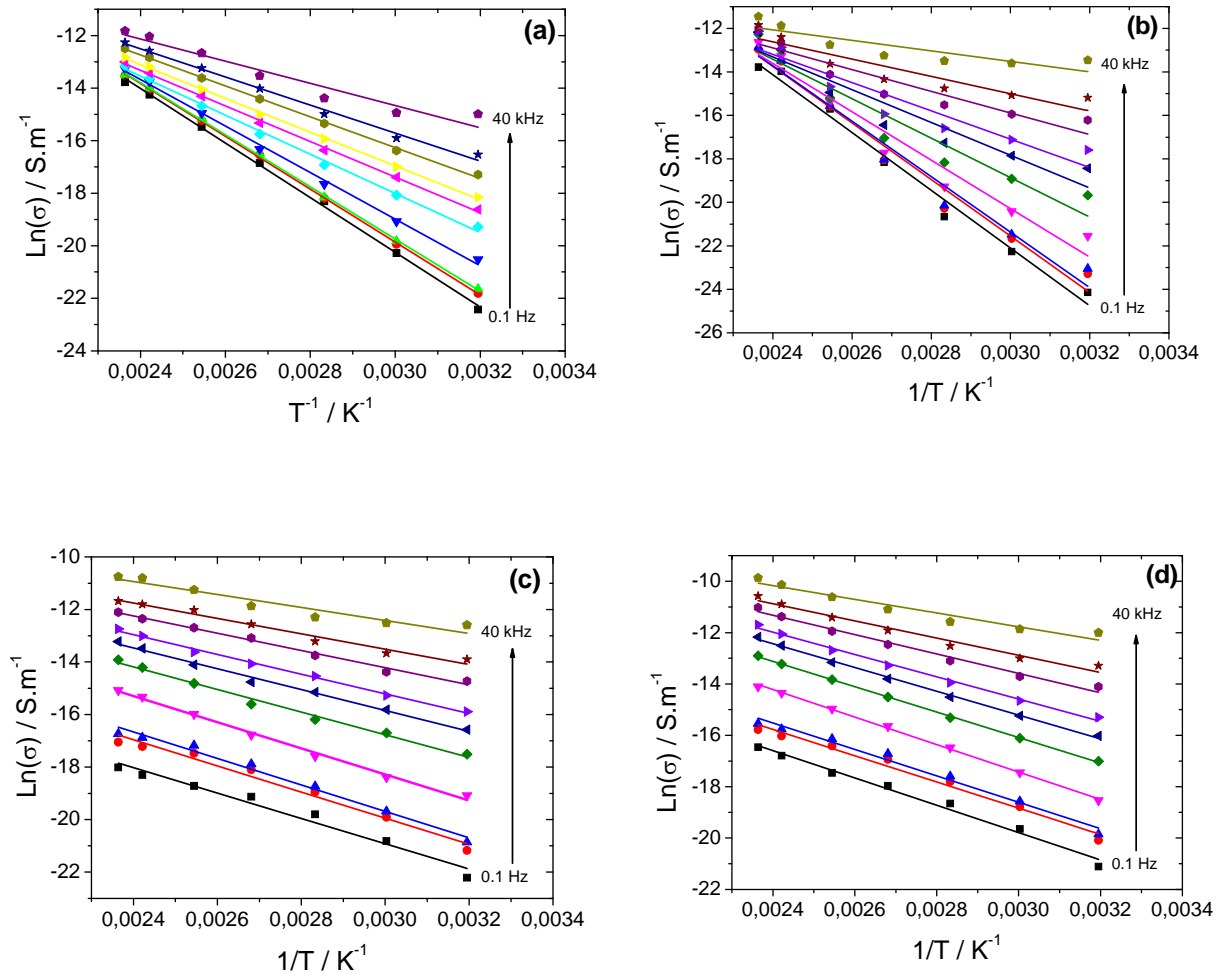


**Ilustração 5.10 - Condutividade em função da frequência para diferentes temperaturas para a matriz de  $\alpha$ -PVDF a) e para os compósitos com 40 %  $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi = 1,68 \mu\text{m}$ ) b)**

Na ilustração 5.10, é evidente que a dependência com a temperatura, para as contribuições ac e dc, relativas à condutividade, são maiores para a matriz polimérica do que para as amostras compósitas a uma dada frequência. A dependência com a temperatura é também maior para frequências menores e diminui com o aumento da frequência. Para frequência baixas, o campo eléctrico aplicado força os transportadores de carga a deslocarem-se substancialmente, à medida que a temperatura se eleva, e é observada uma tendência para reter o valor da constante, especialmente para a matriz do  $\alpha$ -PVDF sem o conteúdo cerâmico (ilustração 5.10 a)). Quando a frequência aumenta, o deslocamento médio dos transportadores de carga é reduzido, e a condutividade, depois de atingida uma certa frequência crítica  $\omega_c$ , segue a equação 5.4, caracterizada pelo fenómeno de condução por saltos. A frequência crítica é considerada dependente da temperatura especialmente no conteúdo das inclusões cerâmicas [38].

No caso do  $\alpha$ -PVDF, a condutividade dc (região de baixas frequências) pode ser atribuída à atribuição de um caminho físico, a partir da região cristalina até à matriz amorfa permitindo a condução iónica. Os modelos por saltos têm sido aplicados para descrever a tendência  $\omega \rightarrow 0$ , limitando o valor da condutividade [26,38]. No caso da amostra compósita de  $\alpha$ -PVDF/PZT, a condutividade ac tem uma forte influência da dispersão dieléctrica pela relaxação interfacial. Tal como referido anteriormente, a origem da relaxação interfacial MWS é relacionada com a existência de transportadores de carga livres dentro do sistema bifásico. Estas cargas podem migrar por influência do campo eléctrico, acumulando-se nas interfaces entre as partes amorfas e cristalinas do polímero de PVDF, provenientes do polímero puro, mas especialmente entre a interface cerâmica e polimérica, que possui diferenças significativas de condutividade e permitividade. Desta forma, formam-se enormes quantidades de dipolos nas superfícies das partículas cerâmicas ou domínios, levando ao aparecimento da polarização interfacial. Se o campo aplicado é alternado, as cargas são forçadas a seguir o movimento do campo e ocorre uma nova migração de cargas, evidenciando-se saltos de osciladores harmónicos entre duas barreiras de potencial de curto alcance na difusão das cargas [39,40].

A avaliação da dependência da temperatura para a condutividade, a diferentes frequências, é desenvolvida aplicando o modelo de Dyre [38] com a representação do Ln da condutividade em função da temperatura recíproca (ilustração 5.11).



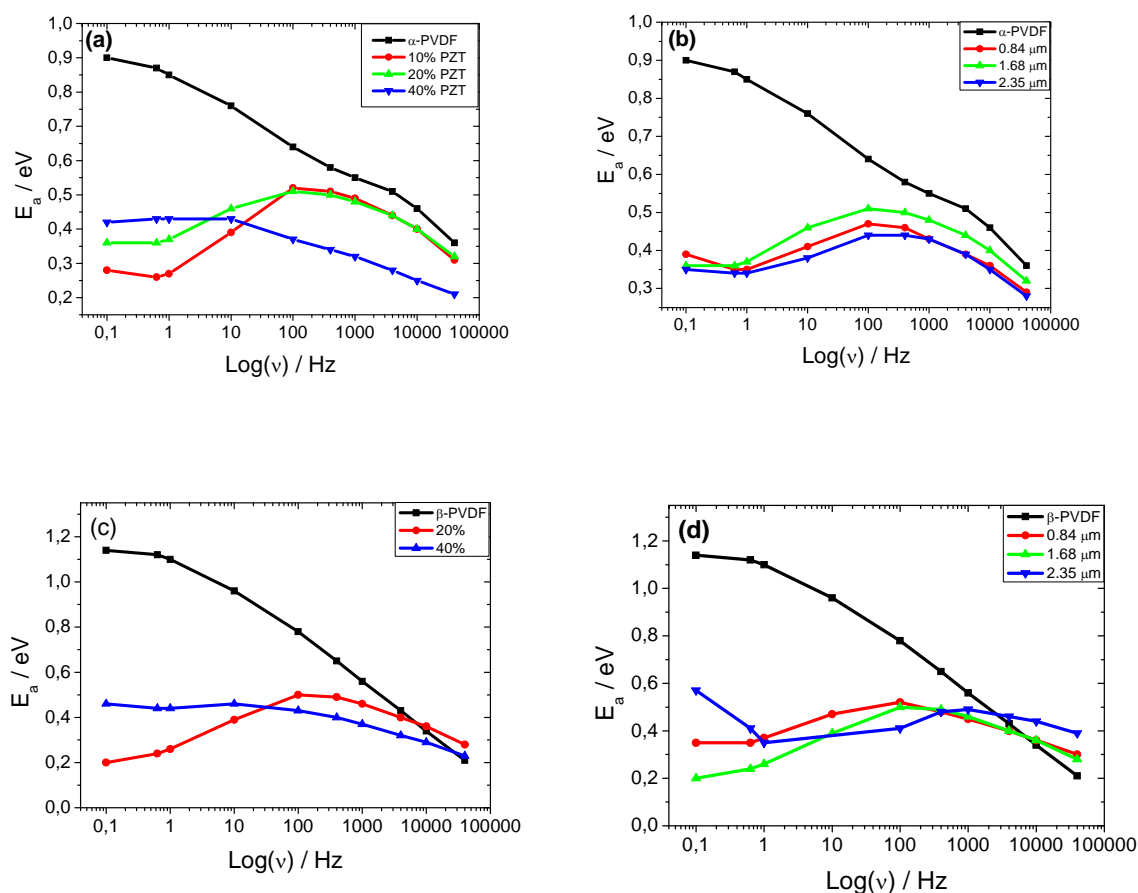
**Ilustração 5.11 - Resultados para o ajuste da condutividade, para o modelo de Dyre, em função do inverso da temperatura: a)  $\alpha$ -PVDF, b)  $\beta$ -PVDF, c) 40 %  $\alpha$ -PVDF/PZT ( $\phi=1,68 \mu\text{m}$ ) e d) 40 %  $\beta$ -PVDF/PZT,  $\phi=1,68 \mu\text{m}$**

O modelo de Dyre, para a condução ac, em sólidos desordenados, também chamado de modelo da barreira de energia livre ou modelo simétrico de condução por saltos, é dado pela equação 5.5.

$$\sigma(T) = B e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad \text{equação 5.5}$$

Onde B é um factor pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de activação do processo, T é a temperatura e  $k_B$  é a constante de Boltzman. Este modelo baseia-se na aceção de que a condutividade dc é um processo termicamente activado,  $\sigma_{dc} \propto \exp\left(\frac{\Delta E_{dc}}{kT}\right)$ , e a condutividade

ac não é dependente da temperatura e, por consequência, a condução ac é regulada com energias de activação mais pequenas do que  $\Delta E_{dc}$ . A evolução das energias de activação, para a condutividade em função da frequência e, para as amostras com diferentes quantidades de PZT e para tamanhos de grão iguais a  $1,68 \mu\text{m}$  é representada na ilustração 5.12, na fase polimérica de  $\alpha$ -PVDF. No mesmo sentido, a energia de activação é representada em função da frequência, para os compósitos com diferentes tamanhos de grão e concentração de 40 % PZT, para a matriz polimérica de  $\alpha$ -PVDF (ilustração 5.12 b)). A energia de activação mais alta é encontrada para o polímero puro sendo que esta diminui com o aumento da frequência. Todos os compósitos apresentam um grande decréscimo, relativamente ao polímero puro, sendo as diferenças, para tamanhos e conteúdos dissimilares, muito mais pequenas se comparadas com o polímero puro. Em geral, a energia de activação diminui para um conteúdo crescente de inclusões e não sofre variações significativas com o tamanho de grão.



**Ilustração 5.12 - Evolução da energia de activação em função da frequência: a)  $\alpha$ -PVDF/PZT com diferentes concentrações de partículas ( $\phi=1,68 \mu\text{m}$ ), b)  $\alpha$ -PVDF/PZT com o mesmo conteúdo cerâmico (20 %), c)  $\beta$ -PVDF/PZT com diferentes concentrações de partículas ( $\phi=1,68 \mu\text{m}$ ) e d)  $\alpha$ -PVDF/PZT com o mesmo conteúdo cerâmico (20 %)**

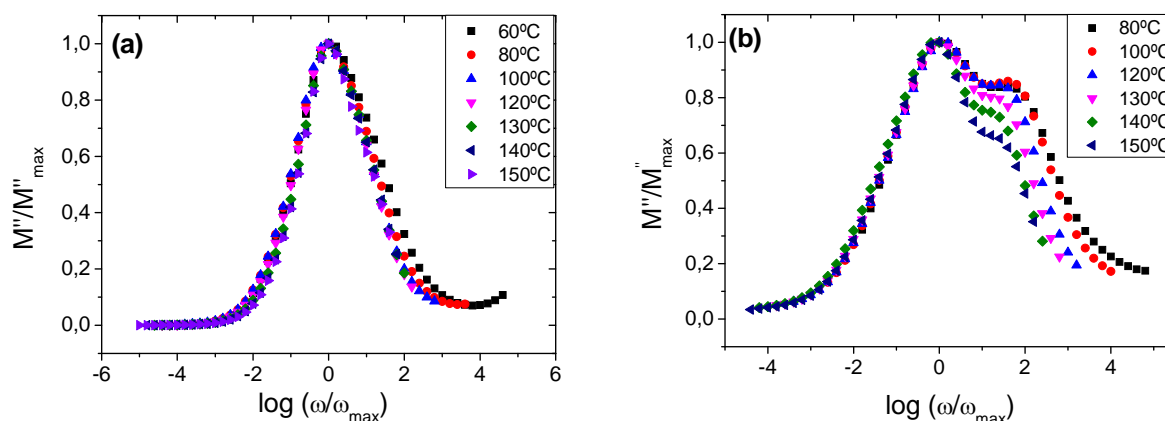
Em conclusão, enquanto no PVDF existe uma grande dependência relativamente à energia de activação (ilustração 5.12), com valores altos para baixas frequências no patamar dc e bastante mais pequeno para altas frequências, na região de  $\sigma_{ac}$ . Nos compósitos, o valor da energia de activação é praticamente independente da frequência e com valores ainda mais pequenos do que o polímero puro, para as frequências mais baixas (ilustração 5.12).

O formalismo do módulo eléctrico complexo ( $M^*$ ) [26] é usualmente aplicado para analisar a relaxação da condutividade à medida que se reflectem os efeitos, dependentes da frequência, para os transportadores de cargas na permitividade dieléctrica. O formalismo do módulo eléctrico tem sido adicionalmente usado para analisar a condutividade iónica devido ao facto destes fenómenos surgirem como picos num gráfico de  $M''(\omega)$ , e como evidência duma relaxação dipolar. A permitividade dieléctrica complexa ( $\epsilon^*$ ) é transformada num módulo eléctrico, segundo [26,41], patente na equação 5.6:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + iM'' \quad \text{equação 5.6}$$

Onde  $M'$ ,  $M''$  são os componentes, real e imaginário, do módulo eléctrico complexo, respectivamente. Devido ao facto dos compósitos serem sistemas heterogéneos, com uma enorme área interfacial, a polarização de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), tal como mencionada atrás, é esperada na resposta dieléctrica. O uso do formalismo do módulo dieléctrico diminui a influência da permitividade e da condutividade para baixas frequências e suprime os efeitos da polarização de eléctrodo, o que torna mais fácil a observação da relaxação de MWS e a quantificação dinâmica das espécies polares carregadas na vizinhança das interfaces [26,41].

No caso dos compósitos de  $\alpha$ -PVDF-PZT é empregue o módulo eléctrico (equação 5.6) com a ajuda das variáveis normalizadas ( $M''/M''_{max}$ ) e  $\log(\omega/\omega_{max})$  para todas as amostras. Aqui,  $M''_{max}$  é o valor máximo da componente imaginária do modulo eléctrico e  $\omega_{max}$  é a frequência angular cujo máximo aparece habitualmente. De sublinhar que a forma do pico é independente da temperatura e que pode construir-se uma curva mestra para o  $\alpha$ -PVDF tal como revelado na ilustração 5.13 a). O pico é estreito, parecido com o modelo de relaxação única, sendo a forma assimétrica dos gráficos atribuída ao facto dos processos dieléctricos de relaxação desviarem-se do comportamento puro de Debye, bem como numa distribuição não simétrica de tempos de relaxação. Este facto é especialmente evidente para as amostras com um pico mais largo de  $M''_{max}$  e é observado na ilustração 5.13 b) no lado das frequências mais altas, onde os efeitos interfaciais são mais relevantes.



**Ilustração 5.13 - Gráficos normalizados de  $M''/M''_{\max}$  versus  $\log(\omega/\omega_{\max})$  para  $\alpha$ -PVDF a); 40% PZT  $\alpha$ -PVDF/PZT compósitos com  $\phi=1,68\mu\text{m}$  b)**

Neste sentido, a relaxação de MWS é mais evidente no compósito e surge como pico adicional na curva  $M''$ , e que emerge para altas frequências, tal como demonstrado pela ilustração 5.13 b).

## 5.4 CONCLUSÕES

Filmes finos e altamente flexíveis de compósitos de PVDF/PZT com PVDF nas fases  $\alpha$  e  $\beta$  foram produzidos por evaporação do solvente DMF para diferentes tamanhos e conteúdos de cerâmica, tal como nas fases electroactivas e não electroactivas  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente. As condições de processamento dos compósitos são responsáveis pelo aparecimento das fases  $\alpha$  ou  $\beta$  do polímero. Não foi observado qualquer efeito de nucleação por parte das inclusões. A estrutura esferulítica da fase pura de  $\alpha$ -PVDF é destruída para volumes de fracção elevados de PZT. O mesmo ocorre para a fase  $\beta$ , com habituais características de porosidade material.

As propriedades dieléctricas dos compósitos são principalmente afectadas pela quantidade de partículas cerâmicas. O valor de  $\epsilon'$  aumenta com o acréscimo da fracção de volume de partículas de PZT e para ambas as fases poliméricas. Por outro lado, o aumento da constante dieléctrica é maior para a matriz polimérica de fase  $\alpha$ .

Ambos os processos de relaxação são afectados pelo conteúdo e tamanho das partículas, tal como a condutividade típica do PVDF. Em particular, a energia de activação da relaxação  $\alpha_a$  aumenta com o tamanho e conteúdo das partículas, existindo também um decréscimo da temperatura de transição vítrea, evidenciando as interacções inclusões/polímero. A condutividade para altas temperaturas diminui com o aumento do conteúdo cerâmico e existe uma importante contribuição do efeito de Maxwell-Wagner-Sillars na resposta dieléctrica global.



## 5.5 REFERÊNCIAS

- [1] M. P. Groover, *Fundamental of Modern Manufacturing* (John Wiley & Sons, Inc, New York, 2002).
- [2] M. Jones, *Mechanics of Composite Materials* (Taylor & Fancis, Lda, Philadelphia, 1999).
- [3] C. J. Dias, M. P. Wenger, Y. Kaminorz, U. Hopfner, and D. K. Das-Gupta, in *Electrets, 1994. (ISE 8), 8th International Symposium on*, 1994), p. 589.
- [4] C. J. Dias and D. K. Das-Gupta, *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on (1996)3, 706.
- [5] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, *Materials Research Bulletin* (1978)13, 525.
- [6] H. S. Nalwa, *Ferroelectric polymers: chemistry, physics and applications* (Marcel Dekker, New York, 1995).
- [7] V. Sencadas, R. Gregorio, and S. Lanceros-Méndez, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* (2009)48, 514.
- [8] V. Sencadas, V. M. Moreira, S. Lanceros-Mendéz, A. S. Pouzada, and R. Gregório Jr, *Materials Science Forum* (2006)514-516, 872.
- [9] R. H. Boyd, *Polymer* (1985) 26, 323.
- [10] V. Sencadas, R. Gregorio Filho, and S. Lanceros-Mendez, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2006) 352, 2226.
- [11] V. Sencadas, C. M. Costa, V. Moreira, J. Monteiro, S. K. Mendiratta, J. F. Mano, and S. Lanceros-Mendez, *E-Polymers*,(2005) 1.
- [12] R. H. Boyd, *Polymer* (1985)26, 1123.
- [13] A. B. Silva, C. Wisniewisk, J. A. V. Esteves, and R. Gregorio Jr., *Ferroelectrics* (2011)414.
- [14] O. Auciello, K. D. Gifford, D. J. Lichtenwalner, R. Dat, H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, and A. I. Kincon, *Integrated Ferroelectrics: An International Journal* (1995)6, 173.
- [15] G. H. L. Wong, B. W. Chua, L. Li, and M. O. Lai, *Journal of Materials Processing Technology* (2001)113, 450.
- [16] J. F. Scott, *Materials Science and Engineering B* (2005) 120, 6.
- [17] G. H. Haertling, *Journal of the American Ceramic Society* (1999) 82, 797.

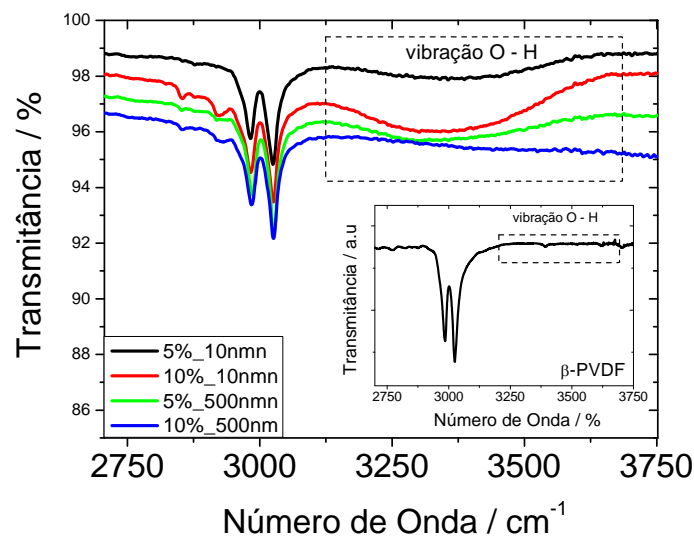
- [18] T. Yamada, T. Ueda, and T. Kitayama, *Journal of Applied Physics* (1982) 53, 4328.
- [19] S. P. Marra, K. T. Ramesh, and A. S. Douglas, *Composites Science and Technology* (1999) 59, 2163.
- [20] Z. De-Qing and et al., *Chinese Physics Letters* (2008) 25, 4410.
- [21] C. M. Costa, S. Firmino Mendes, V. Sencadas, A. Ferreira, R. Gregorio Jr, J. L. Gómez Ribelles, and S. Lanceros-Méndez, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2010) 356, 2127.
- [22] S. Firmino Mendes, C. Costa, V. Sencadas, J. Serrado Nunes, P. Costa, R. Gregorio, and S. Lanceros-Méndez, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (2009) 96, 899.
- [23] P. D. Aldrich, R. L. McGee, S. Yalvac, J. E. Bonekamp, and S. W. Thuro, *Journal of Applied Physics* (1987) 62, 4504.
- [24] G. Perrier and A. Bergeret, *Journal of Applied Physics* (1995) 77, 2651.
- [25] L. K. H. Van Beek, *Physica* (1960) 26, 66.
- [26] F. Kremer and A. Schonhals eds., *Broadband Dielectric Spectroscopy* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2003).
- [27] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids* (Chelsea Dielectrics Press London, 1983).
- [28] V. Sencadas, C. Costa, J. Gómez Ribelles, and S. Lanceros-Mendez, *Journal of Materials Science* (2010) 45, 1328.
- [29] T. Furukawa, K. Yasuda, and Y. Takahashi, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* (2004) 11, 65.
- [30] V. Sencadas, S. Lanceros-Mendez, and J. F. Mano, *Thermochimica Acta* (2004) 424, 201.
- [31] J. F. Mano, V. Sencadas, A. M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, *Materials Science and Engineering A* (2004) 370, 336.
- [32] G. C. Psarras, E. Manolakaki, and G. M. Tsangaris, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2002) 33, 375.
- [33] G. W. Scherer, *Relaxation in Glass and Composites* (Wiley, New York, 1986).
- [34] B. Wessling, *Synthetic Metals* (1988) 27, A83.
- [35] B. Wessling, *Synthetic Metals* (2005) 152, 5.
- [36] A. Wu and et al., *Nanotechnology* (2005) 16, 2587.
- [37] T. Furukawa, K. Ishida, and E. Fukada, *Journal of Applied Physics* (1979) 50, 4904.

- [38] J. C. Dyre, Journal of Applied Physics (1988) 64, 2456.
- [39] T. Bhimasankaram, S. V. Suryanarayana, and G. Prasad, Current Science (1998) 74, 967.
- [40] T. Enis and M. G. Stanislaw, Journal of Physics: Condensed Matter (2000) 12, 1873.
- [41] Peter Barber, Shiva Balasubramanian, Yogesh Anguchamy, Shushan Gong, Arief Wibowo, Hongsheng Gao, Harry J. Ploehn, and H.-C. z. Loye, Materials (2009) 2, 1697.



## CAPÍTULO 6

**EFEITO DO TAMANHO E CONCENTRAÇÃO DAS INCLUSÕES NA FASE CRISTALINA DO POLÍMERO, NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E ELÉCTRICAS DOS COMPÓSITOS DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO)/BaTiO<sub>3</sub>.**



- Este Capítulo foi baseado na seguinte publicação:

S. Firmino Mendes, C.M. Costa, C. Caparros, V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez. Effect of filler size and concentration on the structure and properties of poly(vinylidene fluoride)/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites. Journal of Materials Science (2012)

## 6.1 INTRODUÇÃO

Óxidos polares tais como o  $\text{BaTiO}_3$  (Titanato de Bário),  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (Titanato Zirconato de Chumbo) e  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (Ferroeléctrico de Bismuto), entre outros polímeros electroactivos como o PVDF (poli(fluoreto de vinilideno)), são dos materiais ferroeléctricos com maior relevância nas mais variadas aplicações descritas em estudos sistemáticos realizados. Estes materiais têm recebido particular atenção nos últimos anos, principalmente pelos desenvolvimentos em novas aplicações tecnológicas como sensores e actuadores [1].

O PVDF é um polímero semicristalino em que as cadeias amorfas estão situadas entre as estruturas lamelares cristalinas da matriz polimérica [1,2]. O PVDF apresenta pelo menos quatro fases cristalinas, designadas por  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , dependendo das condições de processamento [1,3,4]. O  $\beta$ -PVDF apresenta as propriedades electroactivas mais pronunciadas e, até há pouco tempo, esta fase era obtida exclusivamente por estiramento dos filmes originais na fase  $\alpha$ , não polar. Este processo resulta na orientação de filmes, na fase  $\beta$ , com pequenas quantidades de material na fase  $\alpha$  [1,4,5].

$\text{BaTiO}_3$  é um material cerâmico que exhibe propriedades piezoeléctricas e ferroeléctricas e cristaliza numa estrutura perovskita [6]. Este material pode apresentar cinco fases diferentes quanto à sua estrutura cristalina: hexagonal, cúbica, tetragonal, ortorrômbica, monoclinica e romboédrica, dependendo da temperatura de cristalização [7].

Os materiais nanocompósitos atingiram um largo interesse devido aos efeitos provocados pela introdução de pequenas quantidades de material cerâmico numa dada matriz, levando ao estudo dos efeitos provocados pela geometria das inclusões, na resposta global do compósito (isto é, o estudo de materiais compósitos fibrosos, laminados, e materiais compósitos com partículas dispersas e suas combinações [8,9]. Os materiais compósitos são importantes devido à possibilidade de personalizar as suas propriedades para aplicações específicas. Em particular, os compósitos piezoeléctricos são preferidos devido às suas boas propriedades dieléctricas e electroactivas, quando comparadas com as da matriz polimérica, e devido à sua alta flexibilidade, produção em larga escala e em áreas extensas, bem como adaptar-se em distintos formatos comerciais, o que não é possível para os cerâmicos ou para os materiais de cristal único [10,11].

Alguns trabalhos de investigação têm sido direccionados para o compósito de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  bem como outros sistemas polímero/inclusão. O efeito principal das inclusões de  $\text{BaTiO}_3$  é o aumento da constante dieléctrica com o aumento da percentagem do grão cerâmico [12], sendo que as características da matriz polimérica são ligeiramente afectadas tal como evidenciado pelas pequenas alterações da temperatura de fusão do PVDF com as inclusões de  $\text{BaTiO}_3$ . A evolução da constante dieléctrica com, conteúdo crescente de  $\text{BaTiO}_3$ , segue o modelo teórico de Yamada [13]. Conjuntamente com a concentração do cerâmico, as propriedades dieléctricas dos compósitos de  $\text{BaTiO}_3$ /PVDF também dependem do tamanho da partícula [14] devido aos efeitos da carga espacial na interface entre o  $\text{BaTiO}_3$  e o PVDF e às configurações dos domínios (simples ou multidomínios) do cerâmico de

BaTiO<sub>3</sub>. A forma e a orientação das inclusões também influenciam a resposta do compósito, tal como acontece com as estruturas dendríticas de BaTiO<sub>3</sub> altamente orientadas na respectiva fase activa e tendo o PVDF como matriz, preparada por extrusão micro-orifício e com orientação sob a forma de fibras. Os resultados experimentais revelaram que o valor de  $\epsilon$ ,  $d_{33}$ , e  $P_r$  nas fibras compósitas de BaTiO<sub>3</sub>/PVDF foram significativamente maiores do que aqueles revelados pelos pós compósitos de BaTiO<sub>3</sub>/PVDF, enquanto o factor de perda segue uma tendência contrária [15]. Finalmente, foi demonstrado que estes compósitos podem ser produzidos com métodos altamente reprodutíveis e comercializáveis, mantendo as propriedades daqueles materiais processados nas condições laboratoriais especificadas nos estudos referidos [16].

Apesar dos vários estudos, mencionados acima, demonstrando características importantes dos compósitos como sensores e actuadores, nenhum estudo sistemático relativo ao efeito do tamanho de grão cerâmico BaTiO<sub>3</sub>, inserido na fase polimérica do PVDF, ou mesmo foi evidenciada qualquer resposta macroscópica do material. A maior parte dos estudos apenas focou-se no efeito da fracção volumétrica do cerâmico e na resposta dieléctrica dos compósitos. Neste escopo, é importante assinalar as variações das propriedades mecânicas, bem como o grau de cristalinidade do polímero com a crescente percentagem de inclusões cerâmicas, sendo que estes parâmetros irão determinar a resposta macroscópica geral e os limites de aplicabilidade destes materiais. Neste sentido, este trabalho representa um estudo compreensivo dos compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>. O papel desempenhado pelo tamanho e pelo conteúdo de partículas cerâmicas e as eventuais variações da fase da matriz polimérica foram estudados sistematicamente e comparativamente com a matriz pura do PVDF. Para além do acima referido, salientam-se os estudos de degradação térmica efectuados às várias amostras compósitas em função da percentagem e tamanho de partícula.

Neste trabalho, a fase cerâmica incluída foi o BaTiO<sub>3</sub>, por troca com o compósito de PVDF/PZT, bastante mais estudado [17,18]. As amostras compósitas de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>, com diferentes tamanhos e percentagens de BaTiO<sub>3</sub>, foram preparados por solução fundida da fase polimérica não polar de  $\alpha$ -PVDF. Técnicas espectroscópicas, dieléctricas, mecânicas e térmicas foram aplicadas com o intuito de investigar a influência do tamanho e do conteúdo do cerâmico na resposta dos vários compósitos processados em laboratório.

## 6.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Partículas de BaTiO<sub>3</sub>, com tamanho médio de 10 e 500 nm, foram compradas à empresa *Nanoamor* (EUA). O PVDF (*Solef 1010*) foi obtido à companhia *Solvay* (Bélgica) e o N,N-dimetilformamida (DMF) à *Merk* (Alemanha). Todos os materiais foram utilizados tal como foram recebidos.

Compósitos de PVDF com BaTiO<sub>3</sub> foram preparados dispersando o pó cerâmico numa solução de PVDF em DMF. Dispersou-se uma certa quantidade de nanopartículas cerâmicas

(5 e 10 % em massa relativamente à fracção de PVDF) com 12 mL de DMF, num banho de ultra-sons durante seis horas. Depois, foram adicionadas 3 g de PVDF à mistura e colocou-se um agitador magnético até a completa dissolução do polímero. Os filmes flexíveis foram preparados por espalhamento da suspensão numa superfície de vidro e colocados num forno durante 60 minutos, à temperatura de 120 °C. Este período de tempo garante a total evaporação do solvente. As amostras foram aquecidas até à temperatura de 220 °C, durante 10 minutos e arrefecidas à temperatura ambiente.

Foi efectuada uma microscopia electrónica de varrimento (MEV, pelo aparelho *Leica Cambridge* à temperatura ambiente) com o objectivo de avaliar a microestrutura dos compósitos e a dispersão do pó cerâmico dentro da matriz polimérica. Todas as amostras foram revestidas com um camada condutora depositando uma película de ouro por vácuo.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (EIVTF) foi efectuada pelo *Perkin-Elmer Spectrum 100*, com um domínio de análise de 650 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e com 32 scan efectuados para cada amostra.

A calorimetria diferencial de varrimento (CDV) foi efectuada com um *Perkin-Elmer Diamond*. Durante os ensaios, as amostras foram aquecidas de 20 a 200 °C, debaixo de uma atmosfera seca de Azoto e com uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/min.

A Análise Termogravimétrica (ATG) foi desenvolvida usando um *Parys 1 TGA-Perkin-Elmer*, debaixo de uma atmosfera de Azoto alimentada a uma taxa constante de 50 mL/min. Os suportes das amostras foram cadinhos de cerâmica com a capacidade de 60  $\mu\text{L}$ . As amostras foram analisadas usando uma taxa de aquecimento de  $(10,0 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C})$  entre 50 e 900 °C. Para além do mais, foram efectuados ensaios com taxas de aquecimento de  $10,0 \pm 0,2$  até  $30 \pm 0,4 \text{ } ^\circ\text{C/min}$  entre 50 e 900 °C, com o objectivo de avaliar a influência do tamanho médio de partículas e a degradação cinética dos compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>.

Medições de Análise Dinâmica-Mecânica (AMD) foram efectuadas à temperatura ambiente com um aparelho *DMA8000 da Perkin-Elmer* usado no modo tênsil com amostras rectangulares, de dimensão 10x40x0,030 mm, com uma frequência de scan de 0,01 a 10 Hz.

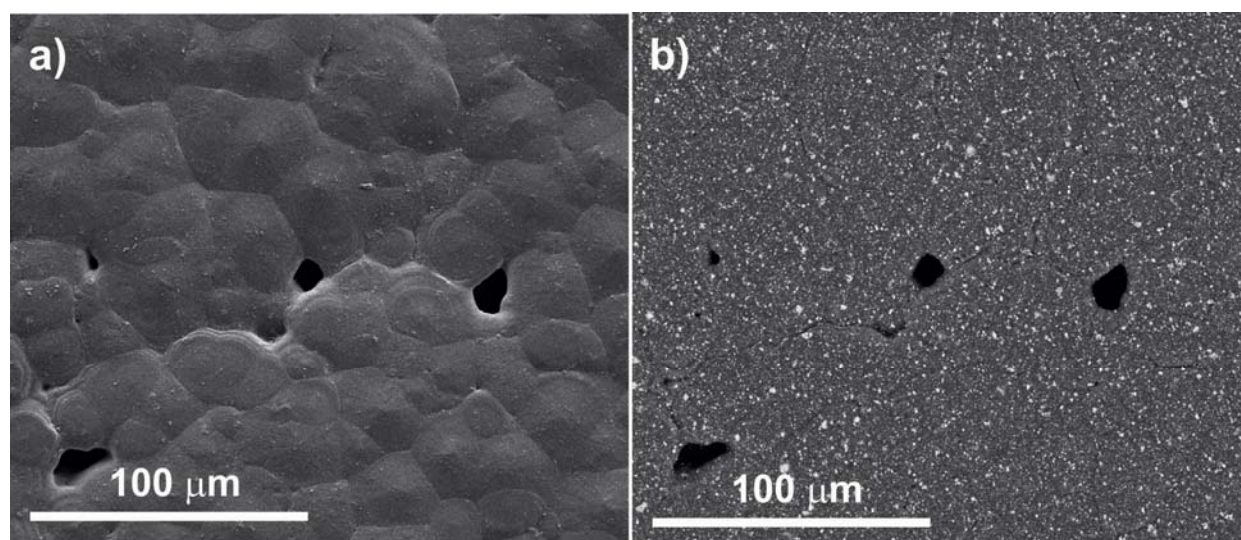
Os ensaios dieléctricos foram realizados com um *Quadtech 1920 LCR* de alta precisão. A parte real da permitividade complexa ( $\epsilon'$ ) e a perda dieléctrica ( $\tan \delta$ ) foram obtidas à temperatura ambiente na gama de frequências entre 500 Hz até 1 MHz, com uma voltagem de 0,5 V. Foram evaporados eléctrodos circulares de 5 mm de diâmetro, através de uma câmara de vácuo, em cada um dos lados das amostras.

### 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram analisadas através de MEV com o objectivo de avaliar a dispersão das nanoinclusões e a influência das partículas na microestrutura da fase polimérica [19]. A ilustração 6.1 revela uma imagem típica de MEV obtida para os compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>,

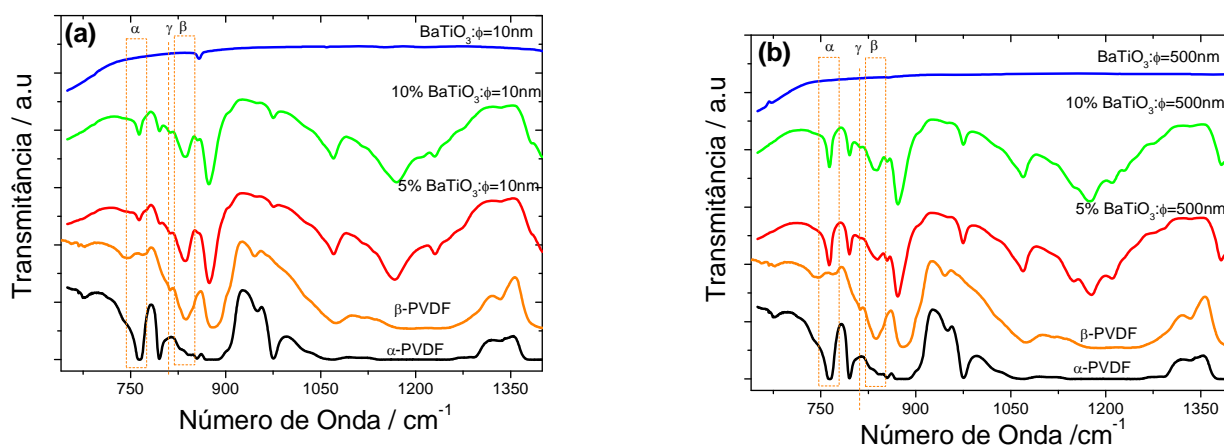


sendo que as composições microestruturais são similares para todas as concentrações e tamanhos de grão utilizados neste trabalho. Os resultados obtidos revelam uma estrutura esferulítica típica com pequenos poros na região entre as esferulites que resultam do processo de solidificação. Durante o processo de cristalização, as esferulites crescem e expandem absorvendo o líquido da fase polimérica que se encontra na região entre o polímero cristalizado. Com o final da cristalização, extingue-se o líquido da fase do polímero restante, e consequentemente gera-se um espaço vazio entre as esferulites cristalizadas (ilustração 6.1 a). A microestrutura das amostras é similar aquela obtida para o  $\alpha$ -PVDF puro, caracterizados por pequenas esferulites de anéis concêntricos no seu interior [20]. Por outro lado, as amostras puras de  $\beta$ -PVDF revelam esferulites menores e apresentam uma estrutura bastante porosa, resultando num menor aproveitamento das propriedades mecânicas e eléctricas [5]. As imagens das amostras nanocompósitas através de um retroespelhamento, obtido por MEV, revelam uma boa distribuição das inclusões cerâmicas (ilustração 6.1b).



**Ilustração 6.1 - a) Imagem MEV dos compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> com 10 % de concentração de cerâmico e 500nm de tamanho de grão. b) Imagem de retroespalhamento correspondente**

Tal como referido anteriormente, o PVDF é um polímero semicristalino que possui quatro fases cristalinas [1,4,5], sendo a fase  $\beta$  aquela que evidencia melhores propriedades eletroactivas. A presença da fase  $\beta$  é identificada pela espectroscopia de infravermelho principalmente pela absorção característica nos  $840\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a fase  $\alpha$  do PVDF revela bandas de  $765$ ,  $795$ ,  $855$  e  $976\text{ cm}^{-1}$  [3,21]. A ilustração 6.2 revela o espectro de infravermelho do  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF puros para compósitos com diferentes quantidades e tamanhos de partícula de BaTiO<sub>3</sub>. Em todos os casos, a presença da fase  $\beta$  pode ser observada através da banda característica  $840\text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente, o espectro de infravermelho revela uma banda de absorção nos  $812\text{ cm}^{-1}$  que indica a presença de pequenas quantidades de  $\gamma$ -PVDF (ilustração 6.2) [22].



**Ilustração 6.2** - espectro EIVTF para as amostras de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> com diferentes conteúdos de cerâmica e para tamanhos médios de a) 10 nm e b) 500 nm

O conteúdo da fase  $\beta$  presente em cada amostra foi calculado a partir das bandas de 764 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , características de  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF, respectivamente, com um procedimento similar ao reportado anteriormente [19,20]. Brevemente, assumindo que a absorção do infravermelho segue a lei de Beer-Lambert, para um sistema contendo as fases  $\alpha$  e  $\beta$ , a quantidade relativa de  $\beta$ -PVDF,  $F(\beta)$ , pode calcular-se aplicando a equação 6.1

$$F(\beta) = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad \text{equação 6.1}$$

Onde,  $F(\beta)$  representa a percentagem de fase  $\beta$ ;  $A_{\alpha}$  e  $A_{\beta}$  são as absorvâncias a 766 e 840  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo à fase  $\alpha$  e  $\beta$  do material;  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  são o coeficiente de absorção para o respectivo número de onda e  $X_{\alpha}$  e  $X_{\beta}$  são o grau de cristalinidade de cada fase. O valor de  $K_{\alpha}$  é  $6.1 \times 10^4$  e  $K_{\beta}$  é  $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$  [13].

Desta forma:

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad \text{equação 6.2}$$

Os cálculos para a determinação do conteúdo da fase  $\beta$  nos compósitos processados encontram-se patentes na tabela 6.1.

**Tabela 6.1 - Conteúdo de fase  $\beta$  para as amostras compósitas de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> com diferentes tamanhos e percentagens de grão de acordo com a equação 4.5**

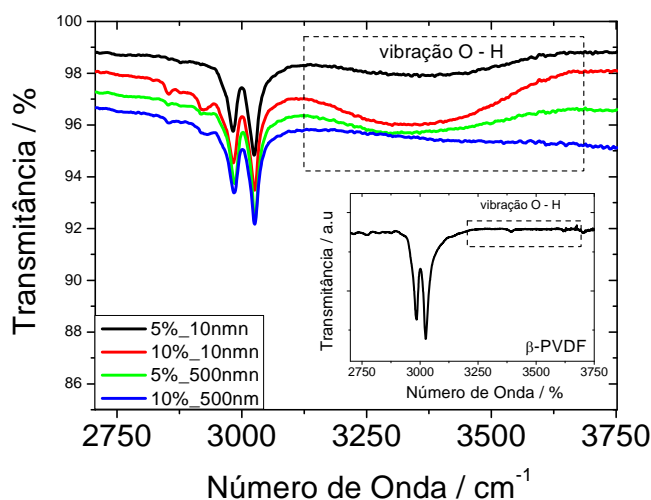
Conteúdo de BaTiO <sub>3</sub>	Conteúdo de fase $\beta$ (10nm)	Conteúdo de fase $\beta$ (500nm)
5%	82%	42%
10%	70%	41%

É notório que o conteúdo de fase  $\gamma$  foi negligenciado nestes cálculos devido à pequena quantidade desta fase nas amostras compósitas, tal como evidenciado pela intensidade da banda de  $812\text{ cm}^{-1}$  no espectro de EIVTF da ilustração 6.2. O erro induzido por esta simplificação está próximo dos 4 % e que é o estimado pelo próprio método analítico [22]. Foi observado que a presença de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> promove a cristalização da fase  $\beta$  na matriz do PVDF, indicando que as inclusões cerâmicas actuam como agente de nucleação para esta fase. Adicionalmente, a maior quantidade de fase electroactiva ( $F(\beta) = 82\%$ ) foi obtida para a menor concentração de partículas cerâmicas com menor tamanho de grão ( $\phi = 10\text{ nm}$ ) e consequentemente com a maior área de superfície específica de interacção para uma dada fracção de volume de inclusões cerâmicas.

Na solução PVDF/DMF, as interacções moleculares entre o polímero e o solvente envolvem fortes interacções dipolares entre o grupo C=O e o dipolo CH<sub>2</sub> – CF<sub>2</sub> e possivelmente com a ligação por ponte de Hidrogénio C=O...H – C. Neste sentido, as interacções dipolares e de Van der Waal's que mantêm as cadeias poliméricas juntas são interrompidas quando o polímero PVDF é dissolvido [23,24]. Estas interacções também desempenham um papel importante na cristalização do PVDF. A cristalização do PVDF começa com nucleação, que geralmente envolve dois passos: a formação de colóides cristalinos das moléculas de PVDF com raio crítico dentro da solução e a organização da taxa limitativa de tais domínios dentro do núcleo cristalino [25,26].

As moléculas dipolares na superfície das gotículas embrionárias são orientadas perpendicularmente à interface devido às interacções dipolares [27] e a nucleação do PVDF pode exibir esses efeitos a partir dos solventes polares. Neste sentido, as interacções dipolares e as pontes de Hidrogénio na interface entre o núcleo cristalino e as moléculas de DMA levam a uma configuração *all-trans* planar (TTT) de dipolos CH<sub>2</sub> - CF<sub>2</sub>, quando a nucleação ocorre à temperatura ambiente [3,5]. Contudo, se existir uma energia externa relativamente alta, tal como a energia térmica fornecida no processo de cristalização, as forças que dão origem ao empacotamento TTT das cadeias poliméricas torna-se relativamente fraca quando comparada com a energia térmica dada às moléculas de PVDF para cristalizar numa conformação *trans-gauche* da fase  $\alpha$  do PVDF, que é termodinamicamente mais estável [3,5].

Quando as partículas de  $\text{BaTiO}_3$  são adicionadas à solução, formam-se fortes ligações de Hidrogénio O – H ... F – C, provavelmente devido à alta polaridade dos grupos Hidroxilo, sendo que as nanopartículas cerâmicas actuam como agentes de nucleação dos cristais de PVDF. As interações fortes O – H ... F – C, por pontes de Hidrogénio, interagem com as nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$  / interfaces de PVDF, que conjuntamente com as interações dipolares entre o PVDF e o solvente DMF, tendem a produzir dipolos localmente orientados  $\text{CH}_2 - \text{CF}_2$  que estão arrançados numa configuração TTT, característica da fase  $\beta$ . Adicionalmente, tal como evidenciado na ilustração 6.2, a nucleação da fase  $\beta$  é proporcional à área específica das partículas: o aumento do tamanho do cerâmico corresponde a uma diminuição da área específica disponível para promover as ligações O – H, e consequentemente promove um aumento da cristalização na configuração *trans-gauche* característica da fase não electroactiva do  $\alpha$ -PVDF. Esta hipótese é suportada pela banda de absorção patente entre os  $3100$  e  $3700 \text{ cm}^{-1}$  (ilustração 6.3) atribuída ao estiramento da ligação O – H [28], que não existe no polímero puro.



**Ilustração 6.3 - Espectro EIVTF para os compósitos de PVDF/ $\text{BaTiO}_3$  e para o polímero puro (inserção) na região O – H**

Os factos acima referidos salientam que tanto o tamanho das nanopartículas como a estrutura química são os pontos chaves da nucleação da fase eletroactiva do  $\beta$ -PVDF, quando os compósitos são obtidos a partir do fundido. Trabalhos anteriores referiram o processamento do PVDF com nano e micro inclusões como o PZT (Zirconato Titanato de Chumbo) [17] ou nanopartículas de ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ou  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) [29] revelam que existe um tamanho crítico para o tamanho das inclusões com o intuito de promover a nucleação da fase  $\beta$  do PVDF. No caso dos compósitos de PVDF/PZT, o tamanho médio mais pequeno das inclusões foi de  $0,84 \mu\text{m}$  e a matriz polimérica cristalizou em  $\alpha$ -PVDF [17,18], mas no caso das nanopartículas de ferrite ( $\phi = 20 - 55 \text{ nm}$ ), o polímero também cristalizou a partir do fundido, principalmente na fase  $\beta$  [29]. Neste sentido, existe uma relação entre a área específica da interface polímero/nanopartícula e consequentemente tanto a energia de interacção como a energia térmica levam à cristalização polimérica nas fases  $\beta$  e  $\alpha$ .

### 6.3.1 Comportamento térmico

Os gráficos térmicos da CDV, para os compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> (ilustração 6.4), revelam dois picos termodinâmicos para todas as amostras. Uma série de picos revelados por CDV são uma presença habitual nos compósitos e nanocompósitos devido aos efeitos das interfaces que acabam por cristalizar partes significativas das amostras, fundindo a diferentes temperaturas, ao invés da matriz principal do polímero [17,18]. Neste caso, este comportamento tem uma forte contribuição da coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -PVDF presentes nas amostras, tal como observado por EIVTF (ilustração 6.1), fundindo a temperaturas ligeiramente diferentes [19,20]. O pico da temperatura mais baixa corresponde nesta asserção à fusão da fase  $\alpha$ , enquanto o pico mais elevado está relacionado com a conformação  $\beta$ -PVDF [20]. Ao mesmo tempo, pode observar-se um pequeno pico para as amostras de BaTiO<sub>3</sub> com 10 % de conteúdo cerâmico, e que estão relacionadas com a fusão da fase  $\gamma$ [22]. Esta fase pode identificar-se também através da EIVTF pela presença da banda de absorção a 812 cm<sup>-1</sup> (ilustração 6.2). O grau de cristalização ( $X_c$ ) dos nanocompósitos de PVDF e de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> foram obtidos a partir da equação 6.3.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_f} \cdot 100\% = \frac{\Delta H_c}{x(\Delta H_{100\% \text{ cristalino}})_\alpha + y(\Delta H_{100\% \text{ cristalino}})_\beta} \quad \text{equação 6.3}$$

Onde x e y correspondem à fracção mássica das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente, e  $(\Delta H_{100\% \text{ cristalino}})_\alpha$  e  $(\Delta H_{100\% \text{ cristalino}})_\beta$  são as entalpias de fusão para  $\alpha$  e  $\beta$  com 100 % de cristalinidade: 93,04 J/g e 103,40 J/g, respectivamente [4].

A ilustração 6.4 revela que a inclusão de partículas de BaTiO<sub>3</sub> na matriz de PVDF aumenta a estabilidade térmica dos compósitos (mudando a temperatura de fusão para valores superiores), ao passo que o grau de cristalinidade diminui com a crescente quantidade de partículas de BaTiO<sub>3</sub> nas amostras compósitas (tabela 6.2). Para uma dada quantidade de inclusões, o tamanho não tem qualquer influência no grau de cristalinidade. A inserção de nanopartículas provoca domínios de cristalização imperfeita na interface das múltiplas regiões compósitas, contribuindo para o decréscimo da cristalinidade do polímero [17,18].

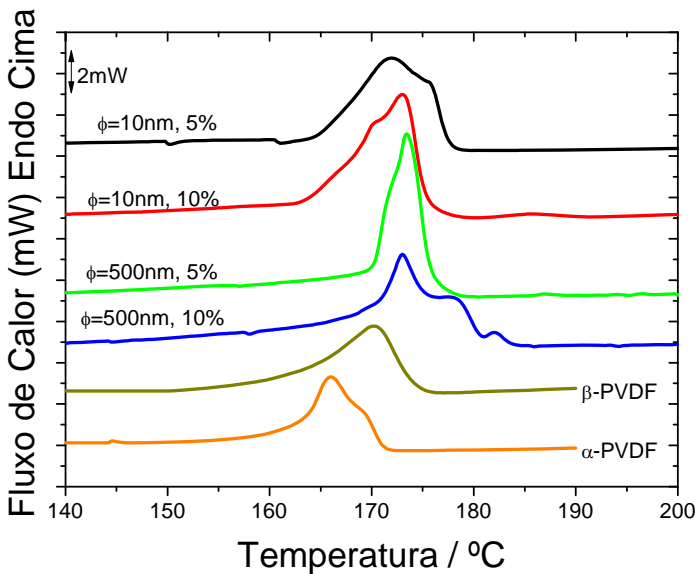
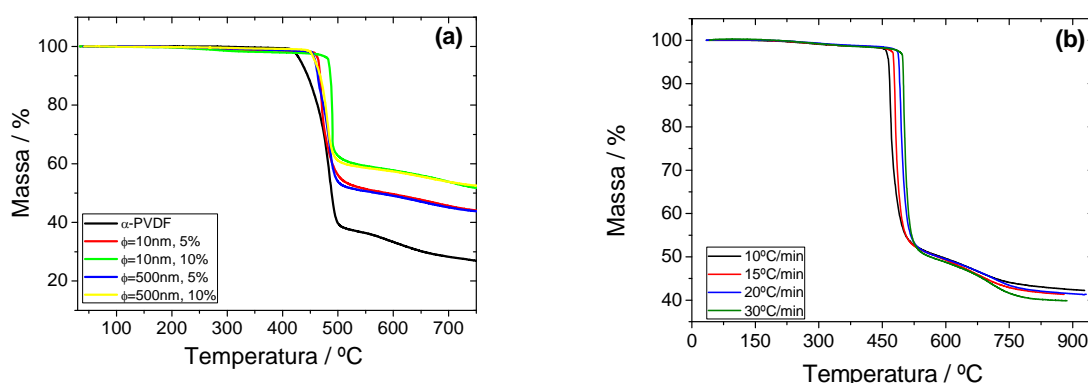


Ilustração 6.4 - Curvas de CDV para os compósitos de BaTiO<sub>3</sub>/PVDF e PVDF puro

Tabela 6.2 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade para os compósitos de PVDF e BaTiO<sub>3</sub>/PVDF

	$\Delta H(J/g)$	$X_c (\%)$
$\alpha$ -PVDF	42.6	45.5
$\beta$ -PVDF	40.6	40.2
PVDF/BaTiO <sub>3</sub> ; $\phi = 10 \text{ nm}$ , 5 %	35.2	33
PVDF/BaTiO <sub>3</sub> ; $\phi = 10 \text{ nm}$ , 10 %	30.6	27
PVDF/BaTiO <sub>3</sub> ; $\phi = 500 \text{ nm}$ , 5 %	37	36
PVDF/BaTiO <sub>3</sub> ; $\phi = 500 \text{ nm}$ , 10 %	32.2	30

As interações entre as inclusões inorgânicas e o polímero podem ser exploradas a partir dos efeitos da degradação térmica do polímero, que pode ser medida através duma Análise Termogravimétrica (ilustração 6.5). A degradação térmica das amostras apresentou em todos os casos um único degrau no processo de degradação, similares aqueles observados na matriz do polímero puro. O início do processo de degradação muda para temperaturas mais elevadas nos polímeros compósitos, sendo que o desvio é maior para maiores quantidades de material cerâmico. Este facto prova um aumento da estabilidade das cadeias poliméricas contrária à degradação térmica, e que deve ser atribuída às interações com as inclusões cerâmicas. Por outro lado, os tamanhos das partículas não têm qualquer efeito para as dimensões considerados neste trabalho. A massa residual do polímero observado no final das medições (750 °C) é aproximadamente igual para todas as amostras, se considerarmos que a massa residual do BaTiO<sub>3</sub> não sofre qualquer degradação para aquelas temperaturas.



**Ilustração 6.5 - Resultados termogravimétricos para a) Amostras de PVDF/ BaTiO<sub>3</sub> com diferentes conteúdos de cerâmico 10°C.min<sup>-1</sup> e b) Compósitos de PVDF/ BaTiO<sub>3</sub> com 5 % de BaTiO<sub>3</sub> obtidos a diferentes taxas de aquecimento**

A cinética dos processos, de perdas mássicas, pode ser investigada analisando experimentalmente os desempenhos termogravimétricos a diferentes taxas de aquecimento (ilustração 6.5). Tal como esperado, aumentando a taxa de aquecimento muda-se o início dos processos de degradação para temperaturas maiores, não afectando quaisquer outras características inerentes ao processo. O modelo típico para a decomposição térmica segue as equações gerais patentes na equação 6.4 [30,31].

$$\frac{\partial \alpha(t)}{\partial k} = k(T)f[\alpha(t)] \quad \text{equação 6.4}$$

Onde  $\alpha$  representa o grau de conversão da amostra sujeita a processos de degradação, definida por:

$$\alpha = \frac{w_0 - w(t)}{w_0 - w_\infty} \quad \text{equação 6.5}$$

Onde  $w_0$ ,  $w(t)$  e  $w_\infty$  são os pesos das amostras antes da degradação, para o tempo  $t$  e após degradação completa, respectivamente. A constante de proporcionalidade directa  $k(T)$  sofre alterações com a variação de temperatura de acordo com a equação de Arrhenius e  $f(\alpha)$  é uma função que relata a evolução térmica, à medida que a degradação do material ocorre, concomitantemente com reacções de cadeia polimérica. Para as reacções do estado sólido temos  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , onde  $n$  é a ordem da reacção, que é assumida como constante durante o processo de degradação.

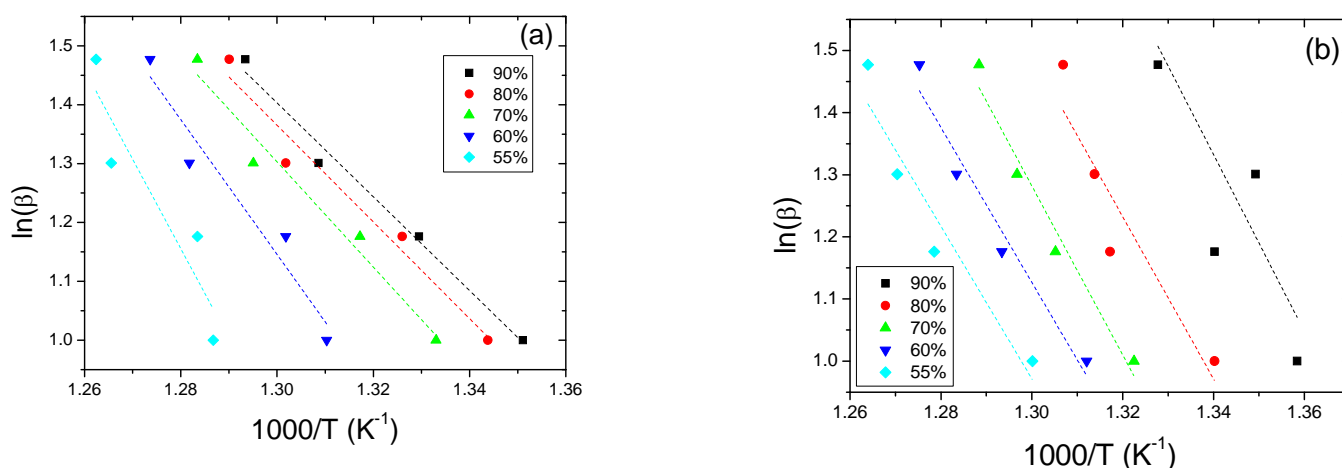
O método de conversão de Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [32,33] é um método que assume que a função de conversão  $f(\alpha)$  não se altera com a taxa de aquecimento, para

quaisquer valores do grau de conversão  $\alpha$ . Este método envolve a medição de temperaturas correspondentes a valores fixos de  $\alpha$ , a partir dos valores experimentais e a diferentes taxas de aquecimento  $\beta$ . Neste formalismo temos, através da equação 6.5:

$$\ln(\beta) = \ln \frac{AE_{act}}{R} - \ln f(\alpha) - \frac{E_{act}}{RT} \quad \text{equação 6.5}$$

Onde A é um factor pré exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_{act}$  é a energia de activação do processo, R a constante dos gases ideais ( $8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e T a temperatura. Ao fazer o gráfico de  $\ln(\beta)$  versus  $1/T$ , a  $E_{act}$  pode obter-se a partir do declive das linhas rectas resultantes, não obstante a ordem de reacção do sistema. A validade deste método assenta na assunção de que a conversão para o pico máximo é constante para as diferentes taxas de aquecimento [32,34].

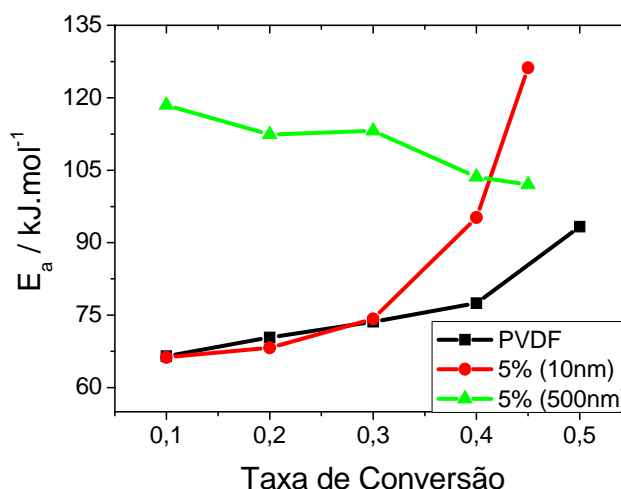
A regressão linear para os nanocompósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> com 5 % de conteúdo cerâmico e tamanhos de 10 e 500 nm é representada na ilustração 6.6.



**Ilustração 6.6 - Gráficos Ozawa-Flynn-Wall para o compósito PVDF/BaTiO<sub>3</sub> com 5 % de inclusões cerâmicas: a)  $\phi=10$  nm e b)  $\phi=500$  nm tamanhos de grão**

Tal como foi demonstrado para os compósitos de PVDF/PZT [35], o tamanho afecta mais do que a concentração no que toca à temperatura de degradação e à energia de activação do polímero, sendo que o mecanismo de degradação [36] não é significativamente afectado pela presença de inclusões inorgânicas. As experiências relativas aos compósitos de PVDF/ BaTiO<sub>3</sub> confirmam esta tendência, verificando um forte efeito do tamanho quer no valor da energia de activação, quer no seu comportamento em função da taxa de conversão (ilustração 6.7).





**Ilustração 6.7 - Energias de activação para o polímero PVDF e compósito PVDF/BaTiO<sub>3</sub> em função da taxa de conversão para amostras com 5 % de material cerâmico e diferentes tamanhos de grão**

Para a menor taxa de conversão, o valor da energia de activação aumenta com o crescimento do tamanho da partícula cerâmica, tal como demonstrado [35]. Para taxas de conversão maiores o comportamento é invertido devido à tendência observada para diferentes tamanhos de partículas e para o polímero puro: enquanto para o polímero puro e para compósitos com partículas menores a energia de activação aumenta com a taxa de conversão, para maiores tamanhos de partículas a energia de activação revela um pequeno decréscimo com um aumento da taxa de conversão. Neste sentido, o aumento do tamanho da partícula leva a um processo de degradação mais homogêneo em termos de energia.

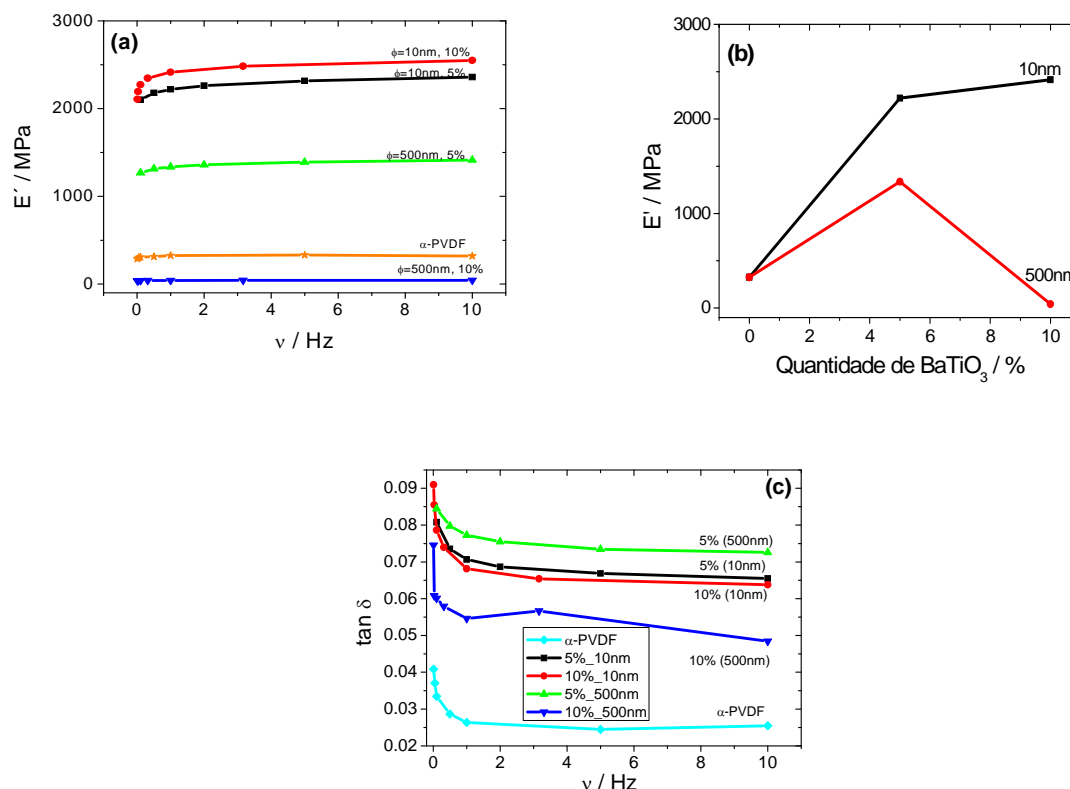
Durante a principal degradação térmica do PVDF a cisão da ligação Carbono-Hidrogénio ocorre primeiramente, o que é devido à menor força de ligação do C-H quando comparada com a ligação C-F (410 e 460 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente) [36]. A configuração cabeça-cauda (H-T) uma vez activada pela remoção de uma molécula de HF forma uma ligação dupla Carbono-Carbono, que irá desmembrar as moléculas de HF ao longo da cadeia polimérica, levando ao principal processo de degradação.

As diferenças na estabilidade térmica devem ser relacionadas com reacções químicas com as partículas cerâmicas dentro da região interfacial polímero-cerâmico ou devido a uma incompleta remoção do solvente DMF devido à absorção por parte das partículas cerâmicas. Neste caso, uma alta temperatura de degradação do DMF e uma reacção química com o polímero PVDF podem afectar a sua degradação térmica [37].

A variação observada na temperatura de iniciação (ilustração 6.5) e a variação da energia de activação, com a taxa de conversão, aponta os efeitos da interface polímero-cerâmico (dimensão da interface e estabilidade química *versus* temperatura) que providencia mais estabilidade à fase polimérica, sendo os efeitos mais proeminentes para partículas cerâmicas maiores.

### 6.3.2 Resposta mecânica

As características mecânicas do compósito vão influenciar o desempenho do material para aplicações como sensores e actuadores. As medidas da análise dinâmica-mecânica (ADM) para a temperatura ambiente e para os compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> são apresentadas na ilustração 6.8.



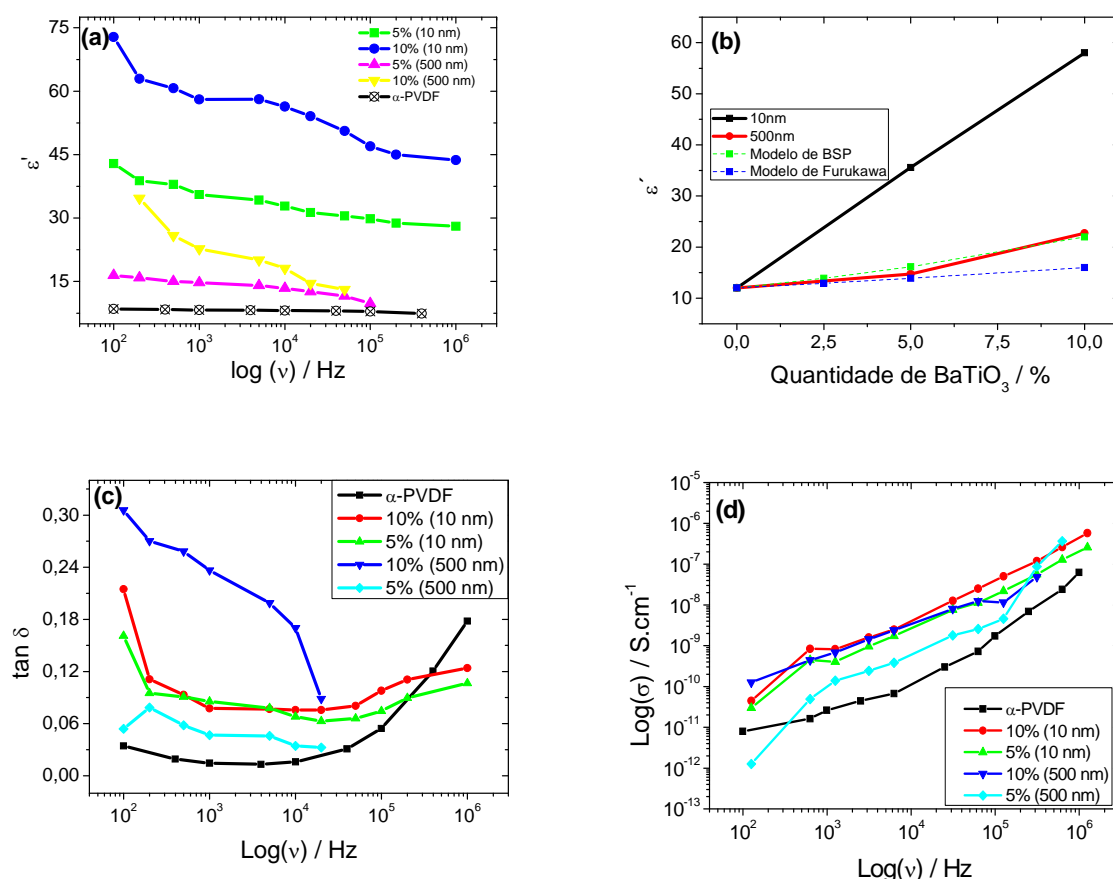
**Ilustração 6.8 - a) Evolução do módulo de restituição para o PVDF e compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>; b)  $E'$  a 1 Hz em função do conteúdo de cerâmico para diferentes tamanhos de partículas; c) Evolução do factor de dissipação mecânica para o PVDF e compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub>**

A inclusão de nanopartículas com menor tamanho médio ( $\phi = 10$  nm) na matriz polimérica produz um aumento do módulo de restituição, o que confirma que as inclusões cerâmicas funcionam como agente de nucleação, cristalizando o polímero em torno das nanopartículas e aumentando a conectividade das cadeias poliméricas com as inclusões. Para as amostras com maior diâmetro de cerâmico ( $\phi = 500$  nm) e menor conteúdo de inclusões (5 %), foi observado um aumento de  $E'$  mas, por outro lado, o aumento do conteúdo de cerâmico diminui o valor de  $E'$ . Estes efeitos estão relacionados com a competição de dois factores: as inclusões actuam como agente de nucleação para baixas concentrações, mas também decrescem a conectividade da matriz do PVDF, dificultando a reorganização cristalina quando uma tensão mecânica é aplicada. Além disso, devido a fracas forças de interacção entre partículas maiores e a matriz polimérica, ocorrem algumas divisões e fracturas de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub>, especialmente para amostras com 10 % de

inclusões cerâmicas e  $\phi = 500$  nm, levando a um menor valor de  $E'$ . Tal como observado para outros sistemas PVDF/inclusões [14,17,18], para maior tamanho médio de partícula ou de concentração, o preenchimento actua como imperfeição ou defeito da matriz polimérica reduzindo consequentemente o desempenho mecânico do material. Esta tendência é geralmente confirmada pelo comportamento do factor de perda mecânica (ilustração 6.8).

### 6.3.3 Comportamento dieléctrico

A determinação da permissividade eléctrica complexa e a sua variação com a temperatura e a frequência são dos mais importantes procedimentos de caracterização a efectuar numa material dieléctrico [38]. A ilustração 6.9 revela a variação de  $\epsilon'$  para diferentes amostras de PVDF/ BaTiO<sub>3</sub> e para várias frequências, obtidas à temperatura ambiente (ilustração 6.9 a)). A ilustração 6.9 b) revela a constante dieléctrica em função do conteúdo cerâmico bem como a tendência obtida com a aplicação dos dois modelos analíticos para a permissividade.



A constante dielétrica das amostras compósitas aumenta quando comparada com a matriz polimérica se inserirmos partículas de BaTiO<sub>3</sub> [38], especialmente para partículas com tamanho médio mais pequeno. É observada uma tendência de valor máximo para  $\varepsilon'$ , na ilustração 6.9 a), para a amostra de 10 % BaTiO<sub>3</sub> ( $\phi = 10$  nm). Para a amostra com  $\phi = 500$  nm o acréscimo de  $\varepsilon'$  não é pronunciado e o valor obtido para o material com 10 % de conteúdo de nanopartículas é mais pequeno do que aqueles encontrados para as amostras com  $\phi = 10$  nm e 5 % inclusões cerâmicas, o que revela a interação entre as partículas de BaTiO<sub>3</sub>, com  $\phi = 10$  nm, e a matriz polimérica é mais efectiva devido ao aumento da área de interacção. A área da superfície específica disponível na interacção entre as nanopartículas cerâmicas e as cadeias poliméricas é superior para as partículas mais pequenas que aumentam a distribuição de carga espacial e a contribuição de Maxwell-Wagner-Sillars para a resposta dielétrica devido às dinâmicas das espécies carregadas na vizinhança das interfaces [39,40].

Neste sentido, o incremento da constante dielétrica é associado ao aumento do factor de dissipação (ilustração 6.9 c)) que, geralmente, aumenta com o crescente tamanho e conteúdo das inclusões. As perdas dielétricas são caracterizadas por um decréscimo inicial com o aumento da frequência até aos 10<sup>4</sup> Hz (especialmente relevante para tamanhos e conteúdos das amostras maiores) devido à fraca mobilidade das cargas espaciais presas nas interfaces polímero/cerâmico à medida que a frequência aumenta. Este comportamento pode ser mais bem compreendido na óptica das contribuições da condutividade. A parte real da condutividade pode ser calculada a partir das medições dielétricas apresentadas na ilustração 6.9 e relativamente à equação 6.6.

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) \quad \text{equação 6.6}$$

Onde  $\varepsilon_0$  é a permitividade do vácuo,  $\omega$  é a frequência angular e  $\varepsilon''(\omega) = \varepsilon' \tan \delta$  é parte imaginária da permitividade dielétrica.

Os valores de  $\sigma'(\omega)$  para a matriz PVDF e para os compósitos de PVDF/BaTiO<sub>3</sub> são apresentados na ilustração 6.9 em função da frequência. O polímero puro de  $\alpha$ -PVDF revela duas orientações bem definidas, uma de baixas frequências até 10<sup>4</sup> Hz, revelando uma dominância da condutividade dc e uma dependência de uma lei de potência para altas frequências, assinalada como contribuição da condutividade ac [41]. Por outro lado, os compósitos têm uma única opção para a determinação da condutividade com um alcance de frequências entre 10<sup>2</sup> – 10<sup>7</sup> Hz, o que revela que a maior parte da contribuição da condutividade do compósito emerge da condutividade ac. É notório que para frequências acima de 10<sup>4</sup> Hz o comportamento é similar para o polímero puro e para o compósito respeitando a dependência da frequência. A diferença principal entre as amostras é consequentemente, derivada das contribuições dc, que são suprimidas com o aumento das inclusões cerâmicas, devido à perda dos efeitos da condutividade relativamente às inclusões

do polímero e a um geral decréscimo da condutividade ac: a mobilidade das espécies iónicas contribuindo para a condutividade iónica são reduzidas pela presença das inclusões e aprisionamento nas interfaces das partículas cerâmicas (efeito MWS) e contribuindo desta forma para a condutividade ac. A redução da condutividade é maior para as partículas de tamanho mais pequeno e com conteúdos maiores, suportando consequentemente a contribuição de MWS para a resposta dieléctrica dos compósitos [39].

O comportamento da constante dieléctrica foi avaliado de acordo com os modelos teóricos de Bhimasankaram et al. (BSP) [42] e Furukawa [43], explicados anteriormente [17]. Brevemente, o modelo de BSP é aplicado a compósitos com conectividade 0-3 cujos sistemas são constituídos por esferas de material dieléctrico aleatoriamente dispersos num meio contínuo. Neste modelo, cada esfera dieléctrica é polarizada sendo que os dipolos ficam alinhados na direcção do campo eléctrico aplicado. Estes dipolos modificam localmente o campo eléctrico nas regiões vizinhas. Os efeitos dos campos dipolares locais tornam-se mais importantes para compósitos com maior fracção de partículas dieléctricas (equação 6.7):

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1(1 - q) + \varepsilon_2 q [3\varepsilon_1 / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) [1 + \frac{3q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}]]}{(1 - q) + q(3\varepsilon_1) / (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) [1 + \frac{3q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}]} \quad \text{equação 6.7}$$

Onde  $\varepsilon_1$  é a constante dieléctrica do polímero,  $\varepsilon_2$  é a constante dieléctrica das inclusões e  $q$  a fracção de volume das inclusões.

Furukawa desenvolveu uma expressão matemática com o intuito de explicar o comportamento dieléctrico dos compostos bifásicos com conectividade 0-3. Este modelo assume que as partículas cerâmicas são esféricas e uniformemente dispersas na matriz polimérica. Todo o sistema é dielectricamente homogéneo e depende principalmente da constante dieléctrica da matriz. O comportamento dieléctrico dos compósitos é predito pela equação 6.8:

$$\varepsilon = \frac{1 + 2q}{1 - q} \varepsilon_1 \quad \text{equação 6.8}$$

onde  $\varepsilon_1$  é a constante dieléctrica da matriz e  $q$  a fracção de volume das partículas cerâmicas esféricas.

Resumidamente, embora o modelo de Furukawa [43] não considere as interacções entre a matriz e as inclusões, estas interacções são consideradas no modelo de BSP [42].

Os resultados obtidos para a regressão com diferentes modelos matemáticos são apresentados na ilustração 6.9 b). Para as amostras com tamanho médio de partícula de 500 nm, observa-se que o modelo de Furukawa ajusta-se aos dados experimentais para apenas pequenas concentrações. Para concentrações elevadas é notório um desvio, sendo estes resultados mais elevados do que aqueles preditos pelo modelo de Furukawa. Por outro lado, o modelo de BSP prediz com muito boa precisão os dados experimentais para as várias concentrações de BaTiO<sub>3</sub> e tamanho de 500 nm usados no presente caso. Neste caso, as interações consideradas no modelo de BSP são capazes de aproximar as contribuições principais da constante dielétrica do sistema compósito. Este modelo considera apenas interações simples entre as inclusões e a matriz polimérica e considera o sistema dielétrico homogéneo, mas no caso das partículas com  $\phi = 10$  nm, tal como observado por EIVTF e ADM, a interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica é mais complexa, devido às interações nas interfaces entre as partículas de BaTiO<sub>3</sub> e as moléculas de PVDF, que tendem a produzir dipolos localmente orientados CH<sub>2</sub> – CF<sub>2</sub> e empacotados numa configuração característica TTT da fase  $\beta$ , o que aumenta a permitividade dielétrica do material. Estes resultados, pela sua larga interação interfacial e pela grande contribuição do efeito de MWS, não são considerados nos modelos acima referidos.

## 6.4 Conclusões

Compósitos de PVDF/  $\text{BaTiO}_3$  foram investigados nas suas propriedades térmicas, mecânicas e eléctricas para avaliar os efeitos do tamanho e percentagem das inclusões cerâmicas. Verificou-se que a constante dieléctrica aumenta significativamente quando as partículas cerâmicas são usadas como agentes de nucleação. Este incremento é particularmente importante para partículas mais pequenas e também depende fortemente da sua concentração. A dependência das propriedades dieléctricas, com o tamanho das partículas de  $\text{BaTiO}_3$ , nos compósitos de  $\text{BaTiO}_3$ /PVDF, é apontada aos efeitos da carga espacial nas interfaces entre o  $\text{BaTiO}_3$  e o PVDF, que é especialmente relevante para tamanhos mais pequenos. As interacções das inclusões nas interfaces levam, durante a cristalização, à nucleação da fase  $\beta$  do PVDF. O processo de nucleação depende fortemente do tamanho da partícula, sendo quase independente do conteúdo da mesma. Esta tendência verifica-se também para a energia de activação da degradação térmica do polímero, apontando outra vez para a importância do tamanho das inclusões na determinação das interacções com a matriz. Pequenas partículas agem como agentes de nucleação durante a cristalização da fase polimérica enquanto as partículas maiores, com reduzida área de interacção para um dado volume de material, levam à formação de defeitos, tal como demonstrado através das propriedades mecânicas. Adicionalmente, aumentando o conteúdo das inclusões surgem defeitos estruturais mais evidentes, tal como revelado pelo decréscimo do grau de cristalinidade da matriz polimérica. Como conclusão, partículas mais pequenas levam a maiores áreas de interacção entre as inclusões cerâmicas e a matriz do polímero. Estas interacções são responsáveis pelas principais variações observadas nas propriedades térmicas, mecânicas e eléctricas dos compósitos, o que corrobora, de forma comparada, os resultados obtidos para os compósitos de PVDF/PZT.

## 6.5 REFERÊNCIAS

- [1]H. S. Nalwa. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews (1991) 31 (4):341 – 432.
- [2]R. Gregorio, E. M. Ueno, Journal of Materials Science (1999) 34 (18):4489-4500.
- [3]R. Gregorio JR, M. Cestari, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics (1994) 32 (5) 859-870.
- [4]A. J. Lovinger (1982) Developments in Crystalline Polymers. In: Basset DC (ed). Elsevier, London.
- [5] V. Sencadas, R. Gregorio Filho, S. Lanceros-Mendez. Journal of Non-Crystalline Solids (2006) 352 (21-22) 2226-2229.
- [6]F. S. Galasso, M. Kestigan (2007) Barium Titanate, BaTiO<sub>3</sub>: (Barium Titanium (IV) Oxide). Inorganic Syntheses. John Wiley & Sons, Inc.
- [7]C. B. Carter, Norton, M. Grant (2007) Ceramic Materials: Science and Engineering. Springer.
- [8]M. Jones (1999) Mechanics of Composite Materials. Taylor & Francis, Lda, Philadelphia.
- [9] M. F. S. F. M. Mouro, M. G. Magalhães, M. G (2005) Materiais Compósitos – materiais, fabrico e comportamento mecânico. Publindústria, Lisboa.
- [10] C. J. Dias, D. K. Das-Gupta, Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on (1996) 3 (5):28.
- [11]R. E. Newnham, D. P. Skinner, L. E. Cross, Materials Research Bulletin (1978) 13 (5):525-536.
- [12]C. Muralidhar, P. K. C. Pillai, Materials Research Bulletin (1988) 23 (3):323-326.
- [13]R. Gregorio, M. Cestari, F. E. Bernardino, Journal of Materials Science (1996) 31 (11) 2925-2930.
- [14]H. I. Hsiang, K. Y. Lin, F. S. Yen, C. Y. Hwang. Journal of Materials Science (2001) 36 (15) 3809-3815.
- [15]X. C. Luo, X. Chen, Q. Huang, J Mater Sci Technol (2004) 20 (4) 4.
- [16] C. V. J. Chanmal, *et al.* EXPRESS Polymer Letters (2008) 2 (4):8.
- [17] S. Firmino Mendes, C. M. Costa, V. Sencadas, J. Serrado Nunes, P. Costa, R. Gregorio, J. Gomez Ribelles, S. Lanceros-Méndez. Applied Physics A: Materials Science & Processing (2009) 96 (4) 1037-1037.



- [18] C. M. Costa, S. Firmino Mendes, V. Sencadas, A. Ferreira, R. Gregorio Jr, J. L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Méndez. *Journal of Non-Crystalline Solids* (2010) 356 (41-42) 2127-2133.
- [19] V. Sencadas, M. V. Moreira, S. Lanceros-Méndez, A. S. Pouzada, R. Gregório Filho *Materials Science Forum* (2006) 514-516 5.
- [20] V. Sencadas, R. Gregorio, S. Lanceros-Méndez. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* (2009) 48 (3) 514 – 525.
- [21] A. Salimi, A. A. Yousefi, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2004) 42 (18) 3487-3495.
- [22] M. P. Silva, V. Sencadas, G. Botelho, A. V. Machado, A. G. Rolo, J. G. Rocha, S. Lanceros-Mendez *Materials Chemistry and Physics* (2010) 122 (1) 87-92.
- [23] M. Benz, W. B. Euler, O. J. Gregory, *Langmuir* (2000) 17 (1) 239-243.
- [24] A. R. Nangia, G. Desiraju, *Chemical Communications* (1999) (7) 605-606.
- [25] B. A. Garetz, J. Matic, A. S. Myerson, *Physical Review Letters* (2002) 89 (17) 175501.
- [26] V. Sencadas, C. M. Costa, J. L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Mendez, *Journal of Materials Science* (2010) 45 (5) 1328-1335.
- [27] F. F. Abraham, *Science* (1970) 168 (3933) 833-835.
- [28] M. Falkand, O. Knop (1973) *Water: A Comprehensive Treatise*. In: Franks F (ed), vol 2. Plenum, New York, p 55.
- [29] V. Sencadas, P. Martins, A. Pitães, M. Benelmekki, J. L. Gómez Ribelles, S. Lanceros-Mendez *Langmuir* (2011) 27 (11) 7241-7249.
- [30] E. Turi (1997) *Thermal characterization of polymeric materials* Academic Press, New York.
- [31] V. Sencadas, S. Lanceros-Méndez, J. F. Mano, *Solid State Communications* (2004) 129 (1) 5-8.
- [32] J. H. Flynn, L. A. Wall. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* (1966) 4 (5) 323-328.
- [33] T. Ozawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1965) 38 (11) 1881-1991.
- [34] J. H. Flynn, L. A. Wall, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* (1967) 5 (2) 191-196.

- [35] S. F. Mendes, C. M. Costa, V. Sencadas, M. Pereira, A. Wu, P. M. Vilarinho, R. Gregorio Jr, S. Lanceros-Méndez. *Journal of Non – Crystalline Solids* (2012) submitted.
- [36] G. Botelho, S. Lanceros-Mendez, A. M. Gonçalves, V. Sencadas, J. G. Rocha, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2008) 354 (1) 72-78.
- [37] M. Avilés, J. Ginés, J. del Rio, J. Pascual, J. Pérez-Rodríguez, P. Sánchez-Soto P, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2002) 67 (1) 177-188.
- [38] V. Sencadas, C. M. Costa, V. Moreira, et al, *e-Polymer* (2005) 2.
- [39] F. Kremer, Schonhals A (2003) *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [40] L. K. H. Van Beek, *Physica* (1960) 26 (1) 66-68.
- [41] J. C. Dyre, *Journal of Applied Physics* (1988) 64 (5) 2456.
- [42] T. Bhimasankaram, S. V. Suryanarama, G. Prasad, *Current Science* (1998) 74 967-976.
- [43] T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada. *Journal of Applied Physics* (1979) 50 (7) 4904-4912.

## **CAPÍTULO 7**

### **7.1 CONCLUSÕES**

A seguir são apresentadas as principais conclusões relativas a cada um dos temas estudados na presente investigação.

#### **MICROESTRUTURA E FASES DOS COMPÓSITOS**

1. Para o mesmo tamanho médio de grão, verifica-se que o aumento da percentagem de PZT leva à formação de agregados, bem como à diminuição e posterior destruição das esferulites;
2. A variação do tamanho das esferulites indica que o aumento da percentagem de cerâmico altera profundamente os processos de nucleação e cinética de cristalização do polímero;
3. A introdução de PZT, para os tamanhos de grão e concentração estudadas, não alteram significativamente a fase cristalina do polímero presente no compósito;
4. A fracção cristalina, na matriz polimérica do material compósito, diminui com a presença de material cerâmico;
5. A temperatura de fusão do PVDF não é significativamente afectada pela percentagem de PZT ou pelo tamanho médio de grão.

#### **CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO**

6. A degradação do polímero é afectada pela presença das inclusões cerâmicas;
7. A temperatura inicial do principal processo de degradação é mudada para temperaturas mais altas com o aumento do tamanho do cerâmico, sendo independente da concentração do mesmo;
8. A energia de activação aumenta com crescente tamanho de grão, para uma dada concentração, mas não é observada qualquer tendência, em função da concentração, para um mesmo tamanho;
9. Os resíduos poliméricos observados, após a degradação do polímero, demonstram que existe uma grande interacção entre as partículas mais pequenas e o polímero, devido a uma maior área específica de contacto;

## RESPOSTA DIELECTRICA DOS COMPÓSITOS

10. As propriedades dielétricas dos compósitos são principalmente afectadas pela quantidade de partículas cerâmicas;
11. O valor de  $\epsilon'$  aumenta com o acréscimo da fracção de volume de partículas de PZT para ambas as fases poliméricas;
12. O aumento da constante dielétrica é maior para a matriz polimérica de fase  $\alpha$ ;
13. O PZT deve concentrar-se mais na região cristalina, numa forma interfacial, do que na fase amorfa do PVDF;
14. A condutividade para altas temperaturas diminui com o aumento do conteúdo cerâmico e existe uma importante contribuição do efeito de Maxwell-Wagner-Sillars na resposta dielétrica global;
15. A origem da relaxação MWS é relacionada com a existência de carga interfacial no sistema bifásico;
16. A energia de activação da relaxação  $\alpha_a$  aumenta com o tamanho e conteúdo das partículas, existindo também um decréscimo da temperatura de transição vítrea, evidenciando as interacções inclusões/polímero.

## EFEITOS DO TAMANHO E DA CONCENTRAÇÃO DO CERÂMICO BaTiO<sub>3</sub> NA FASE CRISTALINA DO PVDF

17. A microestrutura das amostras de  $\alpha$ -PVDF/BaTiO<sub>3</sub> é similar aquela obtida para o  $\alpha$ -PVDF puro, caracterizada por pequenas esferulites de anéis concêntricos no seu interior;
18. A presença de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> promove a cristalização da fase  $\beta$  na matriz do PVDF, indicando que as inclusões cerâmicas actuam como agente de nucleação;
19. A maior quantidade de fase electroactiva ( $F(\beta) = 82\%$ ) foi obtida para a menor concentração de partículas cerâmicas e com menor tamanho de grão ( $\phi = 10\text{ nm}$ ), consequentemente com a maior área de superfície específica. A nucleação é atribuída à alta polaridade dos grupos Hidroxilo, actuando as nanopartículas cerâmicas como agentes de nucleação dos cristais de PVDF.
20. A inclusão de partículas de BaTiO<sub>3</sub>, na matriz de PVDF, aumenta a estabilidade térmica dos compósitos (mudando a temperatura de fusão para valores superiores), ao passo que o grau de cristalinidade diminui com a crescente quantidade de partículas;

21. Tal como foi demonstrado para os compósitos de PVDF/PZT, o tamanho afecta mais do que a concentração, no que toca à temperatura de degradação e à energia de activação do polímero, sendo que o mecanismo de degradação não é significativamente afectado pela presença de inclusões inorgânicas. Os efeitos são mais proeminentes para partículas cerâmicas maiores;
22. A inclusão de nanopartículas com menor tamanho médio ( $\phi = 10$  nm) produz um aumento do módulo de restituição, o que confirma que as inclusões cerâmicas funcionam como agente de nucleação, cristalizando o polímero em torno das nanopartículas. Para as amostras com maior diâmetro de cerâmico e menor conteúdo de inclusões, observa-se um aumento de  $E'$  mas o aumento do conteúdo de cerâmico diminui o valor de  $E'$ . Estes efeitos estão relacionados com dois factores: as inclusões actuam como agente de nucleação para baixas concentrações, mas também decrescem a conectividade da matriz do PVDF, dificultando a reorganização cristalina quando uma tensão mecânica é aplicada;
23. O aumento da constante dielétrica está associado ao aumento do factor de dissipação, para maior tamanho e conteúdo das inclusões. A diferença principal entre as amostras de polímero puro e os compósitos deriva das contribuições dc, suprimidas com o aumento das inclusões cerâmicas. É verificado igualmente a contribuição do efeito MWS na condutividade ac.

## 7.2 TRABALHO A DESENVOLVER NUMA INVESTIGAÇÃO FUTURA

Este trabalho pode ser complementado com um estudo dos mecanismos da relaxação dielétrica, através do formalismo de Havriliak-Negami ou Dissado-Hill, assim como avaliando as interacções intra e interdomínios, nas interfaces polímero-cerâmico.

Por outro lado, será de todo interessante procurar um modelo efectivo para a permitividade que tenha em conta a forma, orientação e o tamanho médio do grão cerâmico, conjuntamente com a respectiva concentração.

